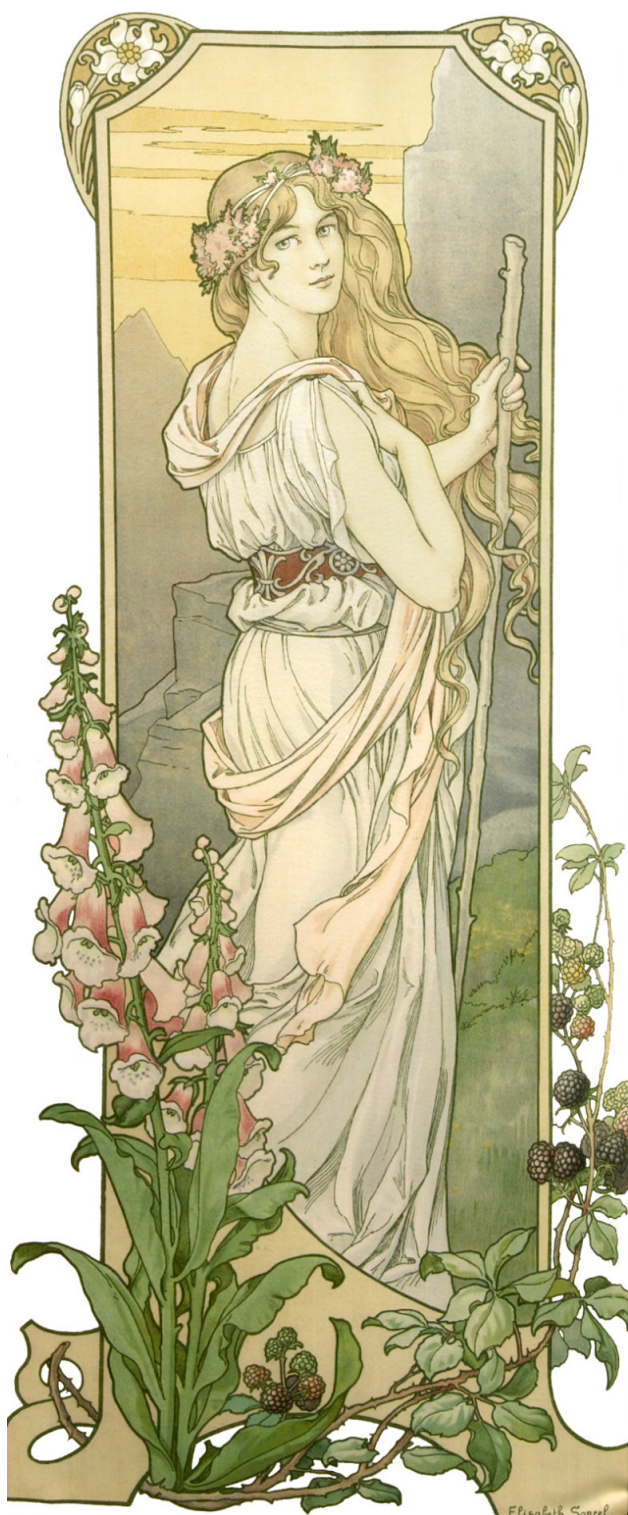


Struttura della Materia

Alessandro Candido



Struttura della Materia

Alessandro Candido

Alessandro Candido: *Struttura della materia*, © maggio 2017

In copertina: Élisabeth Sonrel - *Madre Natura*

(Il reale titolo dell'opera è ignoto all'autore di questo testo, quello presente è frutto di una libera interpretazione. Chiunque si sentisse in dovere di correggerlo è libero di farlo e/o comunicarlo a: candido.ale@gmail.com)

Quest'opera è stata rilasciata con licenza Creative Commons Attribuzione - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale. Per leggere una copia della licenza visita il sito web <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>.



Felix qui potuit rerum cognoscere causas, [...]
Fortunatus et ille deos qui novit agrestis,
— P. Vergilius Maro, *Georgicon*

Se mi viene in mente qualche idea migliore cambio dedica, ma proprio non mi andava di dedicare delle dispense a qualche mio congiunto, per cui credo di fare la cosa più sensata **dedicando** queste dispense agli **studenti di fisica**, gentaccia per lo più... ma in fondo la maggior parte mi stanno simpatici.

Indice

1	Termodinamica e Meccanica Statistica	1
1.1	Introduzione	1
1.1.1	Principi della Meccanica Statistica	1
1.1.2	Entropia	2
1.1.3	Precisazioni teoriche sui fondamenti	3
1.2	Termodinamica	4
1.2.1	I principi della termodinamica	4
1.2.2	Grandezze termodinamiche	5
1.2.3	Variabili Magnetiche	8
1.2.4	Principio variazionale	8
1.2.5	Derivate termodinamiche	8
1.2.6	Diagrammi di fase	11
1.3	Meccanica Statistica	13
1.3.1	Densità di stati	15
1.3.2	Proprietà di Z e \mathcal{Z}	17
1.3.3	Particelle identiche	17
1.3.4	Integrazione sugli stati	20
1.3.5	Fluttuazioni	23
1.4	Commenti sui principi della Meccanica Statistica	28
1.4.1	Incertezza quantistica e termodinamica	28
1.4.2	Principio di equiprobabilità a priori	30
1.4.3	Ensemble	30
1.5	Bibliografia	31
2	Gas perfetto	33
2.1	Gas ideale	33
2.2	Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac	34
2.2.1	Fermi-Dirac	35
2.2.2	Bose-Einstein	35
2.3	Gas poco degenere	36
2.4	Gas di Fermi molto degenere: elettroni nei metalli	38
2.5	Gas di Bose molto degenere: condensati di Bose-Einstein	44
2.5.1	Tecniche di realizzazione sperimentale di un condensato di Bose-Einstein	47
2.5.2	Approfondimenti sui condensati	47
2.6	Elettroni	47
2.6.1	Conduzione nei metalli	47
2.6.2	Elettroni in un campo magnetico	50
2.6.3	Emissione di elettroni da un metallo	53
2.7	Bibliografia	56
3	Fluttuazioni e Rumore	57
3.1	Fluttuazioni	57
3.1.1	Fluttuazioni di fotoni	57
3.1.2	Spazio delle fasi per un fascio di luce	59
3.1.3	Interferometria stellare e di Hanbury Brown e Twiss	62
3.2	Rumore	64
3.2.1	Teorema di Nyquist	64

3.2.2	Teorema di Wiener-Khintchine	67
3.2.3	Derivazione microscopica del Teorema di Nyquist	69
3.2.4	Shot noise	70
3.3	Bibliografia	72
4	Cristalli	73
4.1	Il dilemma della capacità termica	73
4.1.1	Teorema di equipartizione	73
4.1.2	Modello di Einstein	75
4.1.3	Modello di Debye	77
4.2	Proprietà geometriche dei cristalli	82
4.2.1	Reticoli di Bravais	82
4.2.2	Reticolo reciproco	84
4.2.3	Diffrazione dei raggi X	86
4.3	Hamiltoniana dei Cristalli	86
4.3.1	Approssimazione di Born-Oppenheimer	87
4.3.2	Hartree-Fock	88
4.4	Il teorema di Bloch	89
4.4.1	Teorema di Bloch	89
4.4.2	Prova del teorema di Bloch	89
4.4.3	Le condizioni al contorno di Born-von Karman	90
4.4.4	Il concetto di banda	90
4.5	Bibliografia	90
A	Lacune	91
B	Ringraziamenti	93

Introduzione

Queste dispense sono state scritte sulla base del corso di *Struttura della Materia* tenuto dal prof. A. Tredicucci nell'anno accademico 2016-2017.

A mio parere il corso non ha realmente bisogno di dispense: ognuno può avere la sua opinione sulla chiarezza delle lezioni, ma non c'è dubbio che esse siano ben documentate. Dall'anno in corso il professore ha regolarmente riportato i libri consultati di volta in volta nel [registro delle lezioni](#)¹ (un utile strumento che si consiglia di consultare), per cui il materiale è disponibile e in abbondanza.

Ho scritto quindi queste dispense principalmente a mio uso e consumo, per cui insieme a parti fedelmente riportate (in modo possibilmente sintetico, ma spesso privilegiando la completezza) troverete anche pezzi interamente scritti da me: non sto affermando di vantare un contributo diretto agli argomenti trattati, ma piuttosto avvertendo il lettore su ciò che troverà. Le riflessioni presenti sono frutto in parte delle lezioni e in parte delle idee che mi sono venute cercando di chiarire alcuni punti più o meno oscuri (infatti molte riguardano principi e questioni sui fondamenti). Esse sono chiare per me, ma non è detto che lo siano per tutti, per cui siate critici e cercate di farvi la vostra opinione.

Buon lavoro,
Alessandro

Attribuzione

C'è scritto qualcosa nella licenza in seconda pagina (ma si sa che le licenze le leggono in pochi), io però volevo essere un po' più esplicito sulla parte di attribuzione. Non mi interessa granché che il mio nome sia riportato su ogni copia di queste dispense e derivati (cioè: toglietelo pure se preferite), apprezzerai invece che se lo modificaste ci aggiungeste il vostro: non lasciatemi tutta la responsabilità di cose che non ho scritto io!

¹Per chi legge a schermo il link è cliccabile, per la stampa non ha senso che io scriva qui l'URL, per cui cercate "Tredicucci registro delle lezioni" su google.

Capitolo 1

Termodinamica e Meccanica Statistica

1.1 Introduzione

In seguito si considera un modello di *gas perfetto* per illustrare alcune delle affermazioni generali fatte.

Definizione 1.1.1 (Gas perfetto). Un *gas perfetto* è un insieme di particelle (o, generalizzando, strutture elementari) *non interagenti*.

Per rendere il sistema *non integrabile*, e quindi *ergodico*, si deve però assumere che ci sia qualche modo per far scambiare impulso fra le particelle, e quindi farle interagire. Si può pensare ad un'interazione mediata dalle pareti della scatola che contiene il gas.

Osservabili macroscopiche A livello microscopico il sistema è quindi caratterizzato dall'Hamiltoniano di singola particella, e non c'è altro da aggiungere. Si vuole però caratterizzare il sistema nel suo insieme attraverso delle *osservabili macroscopiche* e trovare le relazioni fra esse: si vuole trovare *l'equazione di stato* del sistema complessivo.

Si vuole quindi indagare a livello microscopico l'origine di concetti macroscopici quali: *entropia*, *irreversibilità* e *equilibrio*.

1.1.1 Principi della Meccanica Statistica

Per colmare il salto che separa la descrizione *microscopica* dalle proprietà *macroscopiche* del sistema la Meccanica Statistica di equilibrio pone essenzialmente due principi:

Perdita di memoria: all'equilibrio, che si suppone sempre raggiunto da un sistema dopo un tempo sufficientemente lungo (rispetto alle scale temporali delle interazioni microscopiche), il *macrostato* del sistema è indipendente dalle condizioni iniziali.

Equiprobabilità a priori: all'equilibrio ogni possibile *microstato* è equiprobabile. La disponibilità di un dato microstato dipende dai vincoli che deve soddisfare il sistema (es.: conservazione dell'energia).

Equilibrio

Si è parlato di *equilibrio*, senza specificare cosa si intenda per esso. Non è una questione banale, ma a questo livello se ne può dare una definizione approssimativa.

Definizione 1.1.2 (Equilibrio). Si dice che un sistema macroscopico è all'*equilibrio* quando tutte le osservabili macroscopiche sono *stazionarie*, cioè non evolvono nel tempo.

La Definizione 1.1.2 è approssimativa in quanto si considereranno in seguito trasformazioni fra stati di equilibrio. È però una buona definizione se si specifica che la scala temporale su cui va valutata la stazionarietà è *mesoscopica*: per tempo *microscopici* il sistema evolve secondo la dinamica data dalle singole interazioni, mentre a livello *macroscopico* l'evoluzione è data dalla trasformazione considerata.

Infatti per mantenere la condizione di equilibrio la scala microscopica e quella macroscopica sono separate da diversi ordini di grandezza, per cui è possibile la verifica della stazionarietà delle osservabili su scale intermedie, che vanno però considerate come nettamente distinte dalle altre (si può pensare a tre stati diversi, analogamente all'elettronica digitale in confronto alla natura analogica dei segnali).

Sulla natura dei principi fisici È importante tenere presente che le due assunzioni fatte sono *principi*, quindi non necessariamente verificati per ogni sistema fisico, ma sperimentalmente veri per un buon numero di sistemi e assunti per tutti gli altri.

A differenza di altri principi, che connettono l'astrazione teorica al mondo fisico, per natura stessa della meccanica statistica questi connettono due branche della teoria, quella microscopica e quella macroscopica, per cui è possibile che queste assunzioni siano false a livello formale per alcune classi di sistemi. Questo è il caso dei sistemi *integrabili* (e quindi *non ergodici*) in meccanica classica, ed è il caso di quasi tutti i sistemi quantistici (in cui la situazione è molto più sottile).

È sufficiente però considerare che questi sistemi sono pochi nel caso classico, mentre nel caso quantistico il problema si aggira in un altro modo, per cui i principi considerati consentono la descrizione di una classe enorme di sistemi (la quasi totalità).

1.1.2 Entropia

Si supponga che il sistema abbia Γ possibili microstati, con $\Gamma \equiv \Gamma(E, N, V)$, cioè una funzione del volume, dell'energia e del numero totale dei componenti (d'ora in avanti *particelle*) del sistema.

Definizione 1.1.3 (Entropia, microscopica). L'*entropia* di un sistema è definita in base alle proprietà microscopiche di un sistema come:

$$S = k \log \Gamma$$

In questo modo anche l'entropia è una funzione di volume, energia e numero di particelle del sistema $S \equiv S(E, N, V)$.

Invertendo l'entropia come funzione dell'energia si ottiene $E(S, N, V)$, e da questa espressione si possono studiare le variazioni dell'energia totale.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Nota (Invertibilità di $S(E, N, V)$). È sempre possibile invertire l'entropia in funzione dell'energia a V e N fissati, infatti se non c'è un limite superiore per l'energia di singola particella il numero di microstati sarà una funzione crescente dell'energia, e quindi anche l'entropia.

Osservabili intensive Le osservabili estensive caratteristiche di un sistema macroscopico E, N, V sono state definite in modo naturale a partire dalle caratteristiche microscopiche.

A questo punto si possono definire le osservabili intensive dalle variazioni dell'energia, distinguendo le varie sorgenti.

Definizione 1.1.4 (Osservabili Intensive). Si definisce *temperatura*:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V}$$

Si definisce *pressione*:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}$$

Si definisce *potenziale chimico*:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Le definizioni che si sono date sono del tutto *formali*, a priori senza alcun senso fisico alle spalle. Si esamina quindi una di queste (la temperatura) per capire la corrispondenza della definizione a un concetto fisico.

Temperatura Il concetto fisico di temperatura è dato dal *principio zero* della termodinamica: essa è una caratteristica del sistema che ne descrive l'equilibrio termico rispetto ad altri sistemi. La temperatura è quindi un numero reale:

- condiviso per sistemi fra loro all'equilibrio;
- per sistemi non in equilibrio indica il verso in cui fluisce il calore.

Quando due sistemi, con numero di microstati Γ_1 e Γ_2 , sono separati, il numero di microstati totale sarà $\Gamma_1\Gamma_2$. Quando i sistemi sono posti in contatto, a V e N fissati per ciascuno, tutto ciò che può succedere macroscopicamente è che una parte dell'energia di uno fluisca nell'altro, e per la monotonicità dell'entropia quindi se aumenta S_1 allora diminuirà S_2 e viceversa.

Se i sistemi sono all'equilibrio l'entropia totale è allora in un massimo, altrimenti aumenterebbe tramite scambio di energia. Inoltre anche l'energia totale è conservata, per cui:

$$\left. \begin{aligned} \delta(E_1 + E_2) &= 0 \\ \delta E_i &= T_i \delta S_i \\ \delta(S_1 + S_2) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_1 \delta S_1 + T_2 \delta S_2 = 0$$

Da cui si ottiene facilmente $T_1 = T_2$.

Si può verificare anche l'affermazione sul verso del flusso di energia (calore): sia $T_1 < T_2$, l'energia è sempre conservata, inoltre si considera che l'entropia totale può solo aumentare:

$$\left. \begin{aligned} \delta(E_1 + E_2) &= 0 \\ \delta E_i &= T_i \delta S_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_1 \delta S_1 + T_2 \delta S_2 = 0 \Rightarrow \delta S_1 = -\frac{T_2}{T_1} \delta S_2$$

$$\delta(S_1 + S_2) \geq 0 \Rightarrow \delta S_1 \geq -\delta S_2$$

Da cui si ottiene:

$$-\frac{T_2}{T_1} \delta S_2 \geq -\delta S_2 \Rightarrow (1 - \frac{T_2}{T_1}) \delta S_2 \geq 0 \Rightarrow \delta S_2 \leq 0$$

E per la monotonicità dell'entropia si ha anche $\delta E_2 \leq 0$, che corrisponde a quanto atteso.

Equazione di stato A questo punto si è in grado di calcolare, astrattamente, l'*equazione di stato*, eliminando l'entropia dalle due equazioni:

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}$$

$$P(S, V, N) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$

1.1.3 Precisazioni teoriche sui fondamenti

Anche se le temperatura di due sistemi è la stessa l'operazione di metterli a contatto non è senza conseguenze: si perde traccia dell'energia esatta di ognuno dei due sistemi, mantenendo l'informazione su quella totale.

Per cui si pongono due questioni:

- quanta incertezza viene introdotta?
- negli argomenti usati precedentemente nello studio della temperatura, funziona tutto bene anche avendo perso traccia delle singole energie nel contatto termico?

La risposta alla prima domanda è: sostanzialmente poca, ed è per questo che la meccanica statistica funziona bene (si veda la Sezione 1.3.5, per una trattazione più estesa).

La risposta alla seconda domanda è che non ci serve sapere quantitativamente l'energia, ma che è sufficiente sapere che il sistema è isolato e la sua energia è fissata.

C'è un punto ancora più sottile: oltre all'incertezza termodinamica sull'energia, se consentiamo le transizioni fra microstati a livello quantistico non siamo in uno stato stazionario, ma in stati con tempo di vita finito, e quindi vi è un'incertezza del tutto quantistica sulla loro energia.

Comunque se il numero di particelle è abbastanza grande questa incertezza non è rilevante: $\Gamma \sim 10^N$, per cui se anche l'errore sul conteggio degli stati fosse dell'ordine di N l'errore sul logaritmo (cioè sull'entropia) diventa irrisorio per grandi N .

Descrizione canonica Si può però rinunciare alla descrizione *microcanonica* (energia fissata, vedi Sezione 1.3) e decidere di considerare un piccolo sottosistema di un grande sistema isolato: per esso non sarà fissata l'energia, ma la temperatura, attraverso il contatto col resto del sistema che fungerà da *bagno termico*.

L'energia del sistema quindi sarà libera di fluttuare, ma la descrizione si sposterà sulla *densità di stati*, che non è soggetta a incertezza quantistica.

Nota (Legge di dispersione). La *densità di stati* tipicamente è determinata dal seguente procedimento:

- si assume che sia piatta sullo spazio delle fasi accessibile;
- si trasforma in una funzione dell'energia, una volta nota l'energia come funzione degli impulsi e delle posizioni.

Quest'ultima è a volte nota come *legge di dispersione*.

Fluttuazioni È importante distinguere fra due tipi di fluttuazioni:

fluttuazioni microscopiche: si è detto che un sistema in equilibrio esplora tutti i microstati accessibili *ergodicamente*, ma questo tipo di fluttuazioni fra microstati non sono fluttuazioni dell'equilibrio: l'equilibrio ha origine proprio da una media su queste transizioni;

fluttuazioni macroscopiche: quando si è introdotto l'approccio *canonico* si è inserita la possibilità che l'energia non fosse fissata, ma fluttuasse; queste fluttuazioni sono di tipo macroscopico, perché al livello microscopico descritto prima tanto il microcanonico quanto il canonico fluttuano.

1.2 Termodinamica

1.2.1 I principi della termodinamica

La *termodinamica* è fondamentalmente un sistema logico basato su quattro assiomi.

Principio zero Il principio zero è stato già citato e discusso nella Sezione 1.1.3, esso caratterizza la relazione di equilibrio termico fra sistemi. Si riporta lo stesso un enunciato conciso:

Definizione 1.2.1 (Principio zero della termodinamica). La relazione di equilibrio termico è transitiva, quindi è una relazione di equivalenza.

Più esplicitamente: se A è in equilibrio con B e con C, allora B è in equilibrio con C.

Nota. C'è da fare attenzione anche in questo caso all'applicabilità fisica di questo principio: la verifica dell'equilibrio termico è effettuata mediante contatto termico, per cui per stabilire che due corpi non sono in equilibrio è necessario veder fluire calore.

Se il calore che fluisce non è poco due corpi non in equilibrio potrebbero diventarlo. Cioè: la verifica dell'equilibrio fra due corpi può alterare la situazione iniziale, anzi, in generale **deve** farlo.

Per aggirare questo problema ci si può servire di corpi sufficientemente piccoli di test (detti *termometri*) che possono mediare il processo di verifica della situazione di equilibrio senza alterare apprezzabilmente lo stato dei corpi da testare, ed è in questo senso che va inteso il principio zero.

Primo principio Il primo principio asserisce la *conservazione dell'energia*: esso, macroscopicamente, corrisponde all'istituzione stessa di una quantità, detta energia, che si conservi in sistemi isolati.

Definizione 1.2.2 (Primo principio della termodinamica). L'energia è una quantità conservata per sistemi isolati.

Più esplicitamente: se l'energia interna a un sottosistema del sistema isolato globale (da qui in poi detto *universo*) non è conservata, essa è stata scambiata con altre parti dell'universo. Lo scambio di energia può assumere due forme: lavoro meccanico o calore.

$$dE = dQ + dW$$

Q è il calore assorbito dal sottosistema, mentre W è il lavoro fatto sul sottosistema.

Si noti che il lavoro meccanico corrisponde ad un trasporto di energia *macroscopico*, mentre il calore è essenzialmente un trasporto di energia *microscopico*. Questa è la principale differenza tra i due.

Per il *gas perfetto* si può legare il lavoro alla variazione delle osservabili macroscopiche:

$$dW = \mathcal{F}dx = \frac{\mathcal{F}}{A}(Adx) = -PdV$$

In generale è possibile identificare il lavoro, nell'ambito della meccanica lagrangiana, fermandosi alla prima uguaglianza e considerando come dx gli spostamenti generalizzati e con \mathcal{F} le forze generalizzate corrispondenti (bisognerà inoltre sommare su tutti i possibili contributi).

Si ottiene quindi che:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_Q = -P$$

Che può essere confrontato con la definizione data nella Sezione 1.1.2.

Questo è legato al fatto che una trasformazione *isoentropica* avviene senza scambio di calore, infatti variando in modo sufficientemente lento il volume per il *teorema adiabatico* i microstati cambieranno, ma ci sarà una corrispondenza uno a uno fra vecchi e nuovi, quindi il loro numero è fissato.

Queste ultime affermazioni in realtà sono tutte nell'ottica della meccanica statistica, perché a livello termodinamico l'entropia è definita nell'ambito del *secondo principio*, che non è stato ancora esposto.

Secondo principio Il secondo principio è enunciato nel modo più termodinamicamente corretto nelle forme di *Kelvin* e di *Clausius*, ben note e reperibili. Esse consentono la dimostrazione del teorema di *Carnot*, e conseguentemente di quello di *Clausius*, che consente di definire l'entropia.

Si sceglie allora di assumere noto il teorema di *Clausius*, definendo l'entropia, e servendosi di essa per enunciare il secondo principio, ma deve essere noto che questo non è realmente possibile in termodinamica, in quanto il secondo principio è logicamente precedente alla definizione stessa di entropia.

Definizione 1.2.3 (Entropia). La variazione di entropia fra uno stato A e uno stato B è:

$$\Delta S = \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T}$$

dove l'integrazione è effettuata su un cammino costituito da una trasformazione *reversibile*.

L'entropia è quindi definita così a meno di una costante, che fissa il valore dell'entropia per un certo stato.

E dunque:

Definizione 1.2.4 (Secondo principio della termodinamica). L'entropia di un sistema isolato fuori equilibrio tende ad aumentare.

Gli stati di equilibrio sono quindi caratterizzati come massimi dell'entropia.

Terzo principio Il terzo principio si colloca ai margini della termodinamica, e più che farne parte ne specifica i limiti. Infatti esso afferma che:

Definizione 1.2.5 (Terzo principio della termodinamica). L'entropia a temperatura nulla (zero assoluto) è nulla, che in modo equivalente può essere inteso come: *la temperatura nulla non è raggiungibile da processi termodinamici*.

1.2.2 Grandezze termodinamiche

Vi sono quattro variabili termodinamiche principali, non indipendenti:

$$\begin{array}{cc} S & V \\ T & P \end{array}$$

Organizzate nel modo seguente:

- la prima riga sono estensive;
- la seconda riga intensive;
- le variabili appartenenti alla stessa colonna sono coniugate.

Le variabili coniugate compaiono a coppie nell'espressione dell'energia. Ogni variabile termodinamica può essere espressa come funzione della variabile coniugata e di una delle altre due (si verifica a partire dalle espressioni date nella Definizione 1.1.4).

Perciò è sempre possibile scegliere una coppia di variabili, non coniugate, come *indipendenti*, le altre due saranno quindi *dipendenti* e ottenibili come funzioni delle prime.

Le variabili termodinamiche scelte come *dipendenti* possono essere ricavate da un singolo *potenziale termodinamico*, se le variabili indipendenti scelte sono le variabili *proprie* del potenziale.

I potenziali termodinamici sono ottenuti come opportune trasformate di Legendre dell'energia, si passa quindi ad illustrarli.

Energia E Le sue variabili proprie sono S e V . L'espressione del suo differenziale è:

$$dE = TdS - PdV$$

Energia libera F Le sue variabili proprie sono T e V . La sua espressione in funzione dell'energia E è:

$$F = E - TS$$

E dunque l'espressione del suo differenziale è:

$$dF = -SdT - PdV$$

Nota. Le variabili proprie dell'energia libera sono particolarmente comode (il motivo è per lo più che non contengono l'entropia), per cui essa è decisamente utile ai fini del calcolo dell'equazione di stato, cioè $P(V, T)$ (un altro motivo è che si esprime in modo semplice in termini della *funzione di partizione*, vedi Sezione 1.3).

Energia libera di Gibbs G Le sue variabili proprie sono T e P . La sua espressione in funzione dell'energia E è:

$$G = E - TS + PV$$

E dunque l'espressione del suo differenziale è:

$$dG = -SdT + VdP$$

Nota. Anche questo potenziale ha una sua utilità specifica: esso è espresso in funzione delle variabili *intensive*, questo lo rende particolarmente per caratterizzare alcune situazioni (es: *transizioni di fase*).

Entalpia H Le sue variabili proprie sono S e P . La sua espressione in funzione dell'energia E è:

$$H = E + PV$$

E dunque l'espressione del suo differenziale è:

$$dH = TdS + VdP$$

Si nota che l'entalpia ha una proprietà per cui in inglese è chiamata anche *heat function*, ed è:

$$dH)_P = TdS)_P = dQ)_P$$

Relazioni di Maxwell

Applicando il *teorema di Schwarz* (di cui supponiamo sempre verificate le ipotesi, lontano da punti critici) si ha la commutazione delle derivate seconde, e applicando questo risultato ai vari potenziali termodinamici si ottengono le cosiddette *relazioni di Maxwell*.

Si riporta solo il caso dell'energia libera a titolo di esempio:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

È noto un diagramma che riassume le proprietà dei potenziali termodinamici, cioè le variabili proprie e le relazioni di Maxwell, ed è considerato un utile strumento mnemonico (Figura 1.1).

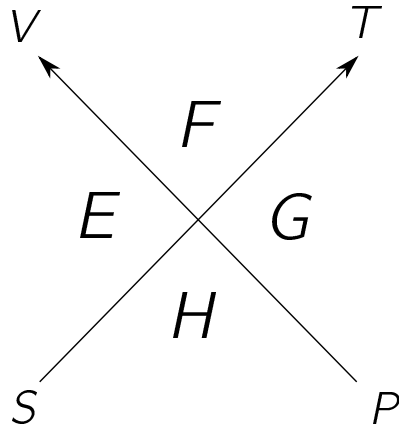


Figura 1.1: Diagramma illustrativo delle relazioni fra potenziali termodinamici (noto anche come *diagramma di Koenig*)

Numero di particelle

Fino ad adesso si è considerato costante il numero di particelle, ma in base alla scelta che si fa del sottosistema anche esso può essere variabile: non è necessario che un sottosistema sia identificato dalla scelta di alcune particelle, che in generale è impossibile da effettuare (vedi ??), ma potrebbe essere descritto da altre proprietà (es: il volume che occupa, un certo insieme di stati, ...).

Perciò, coerentemente con la Definizione 1.1.4, si può scrivere:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

Da questa inoltre risultano le espressioni degli altri potenziali termodinamici, ottenute differenziando le opportune trasformate di Legendre.

Nota. Un'importante osservazione è che le variazioni dei potenziali termodinamici rispetto a qualunque nuova osservabile, tenendo costanti le variabili proprie, sono tutte uguali, infatti:

$$\mu \delta N = (\delta E)_{S,V} = (\delta F)_{T,V} = (\delta G)_{T,P} = (\delta H)_{S,P}$$

Inoltre si noti che E è una grandezza estensiva, le cui variabili proprie sono anch'esse estensive; sfruttando questa proprietà si ha che scalando di una quantità λ il sistema¹:

$$\begin{aligned} d(\lambda E) &= T d(\lambda S) - P d(\lambda V) + \mu d(\lambda N) \implies \\ \implies E d\lambda + \lambda dE &= T(S d\lambda + \lambda dS) - P(V d\lambda + \lambda dV) + \mu(N d\lambda + \lambda dN) \end{aligned}$$

Raccogliendo λ e $d\lambda$, e considerando che poiché λ è arbitrario le due identità risultanti devono essere soddisfatte separatamente, si ottiene l'equazione di Eulero:

$$E = TS - PV + \mu N$$

Da cui si ottiene l'espressione per la variazione del potenziale chimico:

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

L'equazione di Eulero per l'energia implica che anche gli altri potenziali termodinamici possano avere una forma simile. In particolare:

$$G = \mu N$$

¹Si immagini di frazionare in parti il sistema, se il sistema è sufficientemente grande posso coprire tutto \mathbb{Q}^+ , e passando al limite \mathbb{R}^+ .

Gran Potenziale Ω Si può definire un ulteriore potenziale termodinamico, invertendo le nuove variabili $N \rightarrow \mu$. Le sue variabili proprie sono T , V e μ . La sua espressione in funzione dell'energia E è:

$$\Omega = F - \mu N = E - TS - \mu N$$

e dunque l'espressione del suo differenziale è:

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Dall'equazione di Eulero si ricava:

$$\Omega = -PV$$

e infine:

$$(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta G)_{T,P,N} = (\delta H)_{S,P,N}$$

1.2.3 Variabili Magnetiche

Lo studio del magnetismo in termodinamica è frequente, e la definizione di variabili magnetiche non è affatto dissimile dall'introduzione di pressione e volume per il gas perfetto come forza e spostamento *generalizzati*.

Si nota solo che il ruolo di forza generalizzata in questo ambito è svolto dal campo magnetico H , mentre lo spostamento generalizzato è $d(MV)$ dove M è la magnetizzazione del mezzo e V è ancora il volume.

1.2.4 Principio variazionale

Il principio variazionale fondamentale in termodinamica è quello fissato dal *secondo principio*: l'entropia per uno stato di equilibrio è massima.

Questo si riflette in una serie di principi variazionali ausiliari, dettati dalla possibilità di raggiungere l'equilibrio tenendo costanti alcune delle variabili termodinamiche.

$$\begin{array}{lll} T, V, N = \text{cost.} & \implies & F = \text{minimum} \\ T, P, N = \text{cost.} & \implies & G = \text{minimum} \\ T, V, \mu = \text{cost.} & \implies & \Omega = \text{minimum} \end{array}$$

Si posson ottenere considerando il sottosistema che fluttua alla ricerca dell'equilibrio e il bagno termico, il cui stato di equilibrio non è influenzato dalle fluttuazioni del sottosistema. Perciò si ha:

$$\left. \begin{array}{l} dE' = TdS' - dW' \\ \delta(E + E') = 0 \\ \delta(S + S') \geq 0 \end{array} \right\} dE + TdS' - dW' = 0 \left\{ \begin{array}{l} \delta E \leq T\delta S + p\delta V \end{array} \right.$$

Dall'ultima espressione si ottiene facilmente l'enunciato per F , ponendo $\delta V = 0$ e $T\delta S = \delta(TS)$. Analogamente si può fare per gli altri due casi.

1.2.5 Derivate termodinamiche

Si è visto nella Sezione 1.2.2 come le variabili termodinamiche possano essere ottenute come derivate prime dei potenziali termodinamici, che costituisce la prima definizione data di alcune di esse (Definizione 1.1.4).

Si consideri d'ora in avanti i potenziali termodinamici come le quantità termodinamiche *massimamente integrate*, le altre grandezze termodinamiche saranno caratterizzate dall'essere ottenute a un qualche ordine di derivazione da esse.

Perciò, se le variabili stesse costituiscono il *primo ordine di derivazione*, si prenderà in esame adesso il *secondo ordine di derivazione*. Si è già parlato di esso nella Sezione 1.2.2, a proposito delle *relazioni di Maxwell*; in quell'ambito si sono considerate solo le derivate seconde miste, passiamo quindi a considerare le altre.

Definizione 1.2.6 (Capacità termica). Si definisce *capacità termica a volume costante* la quantità C_V :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Si definisce *capacità termica a pressione costante* la quantità C_P :

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

La capacità termica quantifica la variazione di temperatura δT in base allo scambio di calore $T\delta S$.

Per la capacità termica C_V si nota la relazione:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

è però importante rendersi conto che la temperatura T non è una delle variabili proprie dell'energia.

Per entrambe le capacità termiche si può esprimere però propriamente in funzione dei potenziali termodinamici con le variabili proprie adeguate:

$$C_V = T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

che giustifica il fatto che esse siano grandezze del *secondo ordine* (d'ora in poi è omissso che si tratti di derivate).

Analogamente si possono definire le *compressibilità*:

Definizione 1.2.7 (Compressibilità). Si definisce *compressibilità isoterma* la quantità K_T :

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Si definisce *compressibilità adiabatica* la quantità K_S :

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

Anche in questo caso è possibile esprimere le compressibilità in funzione di opportune derivate seconde:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S = \left[V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \right]^{-1}$$

Relazioni notevoli Attraverso la definizione dei differenziali delle variabili termodinamiche si possono ottenere delle importanti relazioni fra le quantità appena definite. Ad esempio, per le capacità termiche:

$$\left. \begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \right\} \quad \frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{C_P}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{C_P - C_V}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Da cui si ottiene infine, applicando *chain rule*²:

$$C_P - C_V = TVK_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2 = \frac{T}{VK_T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2$$

²È necessario notare che la relazione corretta, dimostrabile mediante l'uso di opportuni Jacobiani, è:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$$

Variabili magnetiche Anche nel caso di variabili magnetiche le quantità definite dalle derivate seconde non miste sono rilevanti, e vengono chiamate *suscettività*.

Definizione 1.2.8 (Suscettività). Si definisce *suscettività isoterma* la quantità K_T :

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

Si definisce *suscettività adiabatica* la quantità K_S :

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$$

E anche in questo caso si può ottenere una relazione simile a quella per C_V e C_T nel caso delle capacità termiche a magnetizzazione e campo costante, rispettivamente C_M e C_H .

$$C_H - C_M = \frac{TV}{\chi_T} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]^2$$

Funzioni di risposta

Le quantità definite prima caratterizzano la risposta lineare del sistema agli stimoli esterni, per si ha la seguente definizione:

Definizione 1.2.9 (Funzioni di risposta). Le capacità, compressibilità e suscettività vengono definite collettivamente *funzioni di risposta*.

Proprietà Si mostrano ora alcune proprietà delle funzioni di risposta:

- $K_T \geq 0$: si consideri un sistema isolato con N , T e V costanti, si ha quindi che il sistema tende a minimizzare l'energia libera F . Si consideri inoltre il sistema diviso in due parti.

$$\left. \begin{array}{l} dV_1 + dV_2 = dV = 0 \\ \delta F \geq 0 \end{array} \right\} \frac{\partial F}{\partial V_1} = \frac{\partial F_1}{\partial V_1} + \frac{\partial F_2}{\partial V_1} = \frac{\partial F_1}{\partial V_1} - \frac{\partial F_2}{\partial V_2} = 0$$

dove si è usato solo che F è in un punto stazionario, e si è trovato infine $P_1 = P_2$, che è intuitivo caratterizzi l'equilibrio meccanico (deriva dall'*equilibrio delle forze*).

Il fatto che F sia in un minimo da un informazione ulteriore sulle derivate seconde:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2} = \frac{\partial}{\partial V_1} (P_2 - P_1) = -\frac{\partial P_1}{\partial V_1} - \frac{\partial P_2}{\partial V_2} \geq 0 \implies \frac{1}{V_1 K_{T_1}} + \frac{1}{V_2 K_{T_2}} \geq 0$$

Considerando le due parti del sistema composte dallo stesso numero di particelle, $N_1 = N_2$, si ottiene che, poiché si è dimostrato che la condizione di equilibrio impone che temperatura e pressione siano anch'esse le stesse (e quindi anche i volumi sono uguali per l'equazione di stato), si ha che $K_{T_1} = K_{T_2}$, da cui la tesi.

- $C_V \geq 0$: gli argomenti che si usano nella dimostrazione sono simili al caso precedente, per cui si mettono in luce solo le differenze:
 - si considera un sistema con isolato, quindi con E e V costanti, anziché T e V ;
 - si ha quindi che il principio variazionale da usare è direttamente quello per S , anziché la forma per F ;
 - si trova che all'equilibrio le temperature sono uguali, anziché le pressioni.
- $C_P \geq 0$: si possono sviluppare argomenti analoghi per C_P , ma nella sezione precedente si è dimostrata una relazione notevole per la differenza delle capacità termiche, il cui membro di destra era sempre positivo, per cui: $C_P \geq C_V \geq 0$.

Si noti che le proprietà mostrate dovevano risultare vere già a livello concettuale, prima della dimostrazione formale:

compressibilità la positività della compressibilità è equivalente ad affermare che all'aumentare della pressione interna il corpo tenda ad espandersi;

capacità termica la positività della capacità termica è equivalente ad affermare che ad un aumento di temperatura corrisponde un aumento di energia interna.

L'intuitività del secondo è minata dal fatto che il concetto di temperatura non è affatto intuitivo, ma piuttosto formale; si recupera in parte l'intuizione ricordando che la temperatura è quella quantità che caratterizza il verso del flusso di calore fra due corpi non all'equilibrio. Per cui il segno della capacità termica è stato *scelto* quando si è scelto che il calore fluisse dal corpo a temperatura più alta verso quello a temperatura più bassa.

1.2.6 Diagrammi di fase

Digressione sul concetto di fase

La materia che stiamo considerando è composta da particelle, la cui struttura interna è fissata, ma la struttura che assume l'insieme di questi corpi può dipendere fortemente dalle osservabili macroscopiche. La possibilità di distinguere proprio a livello macroscopico queste tipologie di organizzazione determina il concetto di *fase*.

La definizione del concetto di *fase* non è affatto banale, per cui si cita quella data dalla [Treccani](#):

Definizione 1.2.10 (Fase). In un sistema eterogeneo si definiscono *f.* le parti omogenee, di uguale composizione chimica e di uguale stato fisico, separabili meccanicamente. Così, i gas che sono sempre completamente miscibili formano un'unica *f.*; i liquidi formano più *f.* quando sono fra loro non completamente miscibili; i solidi possono dare un illimitato numero di fasi. Più in generale, si chiama *f.* una qualsiasi porzione di un sistema fisico-chimico per la quale siano costanti tutti i parametri che la individuano chimicamente e fisicamente (pressione, temperatura, densità, entropia, costituzione chimica ecc.).

Questa è una buona definizione a livello enciclopedico, forse un po' povera se confrontata col livello di formalità generale. La cosa importante è chiarire esplicitamente a livello concettuale cosa implica la nozione di fase, per cui si prova a caratterizzarla:

- essa è chiaramente riferita ad una porzione estesa di materia, per cui è richiesta una certa coerenza fra le proprietà *mesoscopiche* all'interno della regione spaziale considerata, al punto da poterle considerare uniformi; è importante considerare le proprietà mesoscopiche, perché:
 - si vogliono considerare punti spazialmente diversi (le proprietà macroscopiche riguardano l'intero sistema, per cui non possono dipendere dal punto);
 - non si stanno considerando le proprietà microscopiche, che invece variano drasticamente sulle scale tipiche delle singole particelle (si pensi agli atomi e i campi elettrici).
- proprio per l'uniformità richiesta tale nozione implica un certo ordine, un certo tipo di organizzazione (o la sua assenza) che si ripete nei vari punti dello spazio; a posteriori, pensando ai vari tipi di fase noti, è chiaro il senso di questa affermazione.

Piano $P - T$

La presenza delle varie fasi è ben visualizzabile nel piano $P - T$. La Figura 1.2 illustra il caso tipico di un diagramma delle fasi.

Ci sono varie osservazioni da fare:

- la più importante è la scelta delle variabili $P - T$, esse sono variabili intensive, e il motivo è chiaro: se la *fase* è caratterizzata dall'uniformità essa non potrà direttamente dipendere da proprietà estensive quali il volume, infatti raddoppiando il sistema (numero di particelle compreso) esso manterrà lo stesso tipo di ordine, sarà solo più grande;
- le linee marcate nel diagramma sono note come *linee di coesistenza*, e in quei punti nel sistema sono presenti le due fasi contemporaneamente; essendo oggetti 1-D sono individuati da una sola variabile, infatti fissata una fra pressione e temperatura l'altra è determinata dalla condizione di coesistenza;
- il punto di intersezione fra le due linee di coesistenza è detto *punto triplo*, in esso coesistono le tre fasi, ed è individuato da una esatta pressione e temperatura;

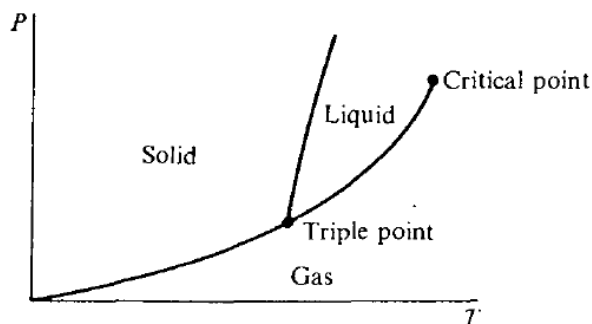


Figura 1.2

- la linea di coesistenza tra *liquido* e *gas* termina in un punto critico: questo implica che non si può realmente distinguere fra l'uno e l'altro, perché è possibile cambiare fase in modo continuo, aggirando tale punto³.

Si riporta inoltre un altro diagramma, relativo al piano $P - V$:

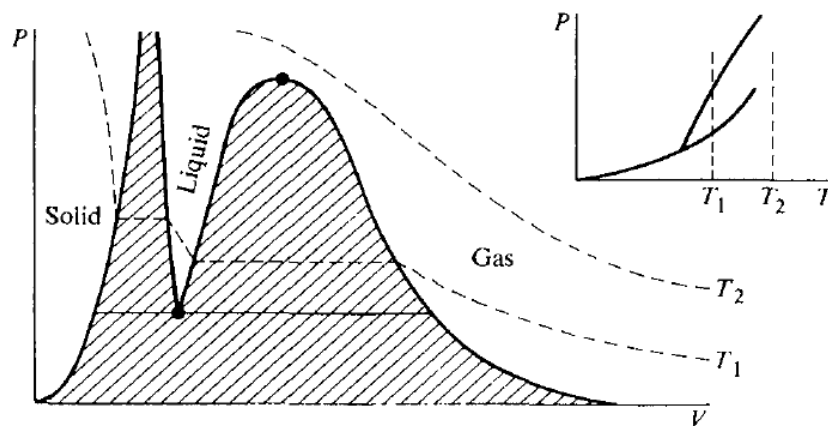


Figura 1.3

Ciò che si vuole evidenziare di esso è che la "traiettoria" delle curve isoterme (tratteggiate in figura) nella regione tratteggiata (regione di coesistenza): esse coincidono con delle isobare, coerentemente con quanto descritto a proposito delle curve di coesistenza. Le variabili P e T non sono quindi sufficienti in questa regione a descrivere il sistema, poiché a P e T fissati sono possibili diversi valori di V .

Quello che sta accadendo è che V descrive quanta parte del sistema è in una o in un'altra fase, poiché nella varie fasi cambia il *volume specifico* V/N ; per cui nella regione ad alto V il sistema sarà prevalentemente nella fase ad alto volume specifico, e viceversa nella regione a basso V .

Ci sono altre cose interessanti da notare in questo grafico: la posizione del punto critico e quella del punto triplo, la *separazione* tra solido e liquido, la transizione "diretta" da gas a solido. Si lascia al lettore lo studio di questa proprietà sul diagramma.

Equazione di Clausius-Clapeyron

Nella Figura 1.2 si può inoltre notare come tutte le curve di coesistenza abbiano derivata sempre positiva. Questa è una proprietà frequente, ma non necessaria.

Il motivo è il seguente, e verrà verificato a posteriori: se l'entropia specifica e il volume specifico crescono in modo concorde da una fase all'altra la pendenza della curva sarà positiva, se discorde sarà negativa.

Intuitivamente ciò che succede è che ad alta temperatura sarà privilegiata la fase più entropica (ha un peso maggiore nell'energia libera di Gibbs) mentre ad alta pressione quella a più alta densità, quindi più basso volume specifico. Se una stessa fase soddisfa entrambi i requisiti allora la pendenza della curva sarà negativa, e la variazione discorde, viceversa nell'altro caso.

Per ricavare il risultato precedente si consideri un sistema isolato, costituito da due sottosistemi, che condividono lo stesso volume e lo stesso insieme di particelle, e sono distinti dallo stato: ciascuno rappresenta una diversa fase.

Dalle condizioni di equilibrio ricavate precedentemente si ha $T_1 = T_2$ e $P_1 = P_2$. Un'ulteriore condizione si ottiene considerando:

$$\left. \begin{array}{l} dN_1 + dN_2 = dV = 0 \\ \delta F \geq 0 \end{array} \right\} \frac{\partial F}{\partial N_1} = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} + \frac{\partial F_2}{\partial N_1} = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} = 0$$

Perciò $\mu_1 = \mu_2$.

Da questa uguaglianza si può ricavare un'equazione per P e T :

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

³È però evidente che se il punto critico è piuttosto distante è abbastanza facile distinguere tra liquido e gas, perché potreste non essere praticamente possibile realizzare un percorso che aggiri il punto critico.

Per cui si può risolvere per una delle due variabili e ottenere l'equazione esplicita della curva (si noti che se le fasi che coesistono fossero tre ci sarebbe un'altra equazione da soddisfare, cioè l'uguaglianza con μ_3 , questo porterebbe ad individuare un unico punto, il punto triplo).

Per ricavarsi l'equazione della curva è quindi necessaria l'espressione esplicita del potenziale chimico in funzione delle due variabili indicate. Questa può essere ricavata da una teoria microscopica delle fasi.

Si può comunque ricavare un utile risultato dalla relazione di Gibbs-Duhem:

$$\begin{aligned} d\mu_1 = d\mu_2 &\implies -s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP \implies \\ &\implies \frac{dP_0}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \end{aligned}$$

dove si è usato $s = S/N$ e $v = V/N$, rispettivamente entropia e volume specifici.

In questo ambito si definisce inoltre il *calore latente*:

Definizione 1.2.11 (Calore latente). È una grandezza λ delle dimensioni di un'energia (un calore), che caratterizza le transizioni di fase discontinue, cioè quelle in cui è presente una differenza finita di entropia specifica tra le due fasi.

$$\lambda = T(s_2 - s_1) = T\Delta s$$

Alla luce di questa nuova definizione l'equazione di Clausius-Clapeyron è espressa in modo naturale come:

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

1.3 Meccanica Statistica

Il compito della meccanica statistica è principalmente *contare il numero di stati possibili* per un dato macrostato, cioè trovare $\Gamma(E, V, N)$, come indicato nella Sezione 1.1.2.

Da esso infatti sarà possibile trovare l'espressione per l'entropia, e invertendo quest'ultima si avrà l'energia in funzione delle sue variabili proprie, che determina in modo completo la dinamica macroscopica.

In realtà non è conveniente cercare di ottenere $E(S, V, N)$, perché l'entropia non è una variabile così naturale, specie dal punto di vista sperimentale. Si cercherà invece di ottenere la funzione $F(T, V, N)$, oppure $\Omega(T, V, \mu)$, le cui variabili proprie risultano molto più intuitive (si ribadisce che l'equazione per la pressione a partire da F è direttamente l'equazione di stato).

Derivazione

Poiché si è interessati a un sistema in cui è fissata la sola temperatura T , o essa e il potenziale chimico μ , anziché l'energia, si ricorrerà alla descrizione *canonica* introdotta nella Sezione 1.1.3, nel primo caso; nel caso in cui sia variabile anche il numero di particelle occorre passare alla descrizione *grancanonica*: essa non è una sostanziale novità, infatti è sufficiente partire dal caso canonico, e ammettere che il sistema possa scambiare *particelle* col bagno termico, oltre che energia (in questo contesto infatti il bagno termico viene anche detto *riserva*).

Si consideri quindi un sistema isolato⁴, composto da un piccolo sottosistema⁵, che è ciò che si vuole descrivere, e un bagno termico, detto anche *mezzo*⁶.

Il mezzo sarà all'equilibrio, e questo suo stato non è affatto influenzato dalle variazioni nel sottosistema, che risulta troppo piccolo per poterlo perturbare abbastanza da portarlo fuori equilibrio. Si avrà quindi:

$$\begin{aligned} S_t \leq S_0 &\iff \Gamma_t \leq \Gamma_0 \\ dE' &= TdS' - PdV' + \mu dN' \end{aligned}$$

La prima è data dal secondo principio e la seconda dalla condizione di equilibrio del mezzo (e il primo principio naturalmente). Le variabili del sistema isolato E_0, V_0, N_0 sono costanti e esattamente conservate a causa dell'isolamento, perciò le variabili che descrivono lo stato del mezzo dovranno dipendere dallo stato del sottosistema.

⁴Le cui variabili di equilibrio saranno indicate da uno 0 a pedice, mentre quelle fuori equilibrio da una t a pedice.

⁵Le cui variabili saranno disadorne.

⁶Le cui variabili saranno primate.

Si può considerare il sottosistema contenuto in un volume fissato (qualcosa deve essere fissato per definire in cosa consista il sottosistema). Si userà l'approssimazione che per ogni microstato α :

$$\begin{aligned} E_\alpha &\ll E_0 \\ N_\alpha &\ll N_0 \end{aligned}$$

I possibili microstati in realtà sarebbero tutti, quindi anche quelli in cui l'energia o il numero di particelle del sottosistema siano uguali a quelli dell'intero sistema isolato. L'approssimazione non è così drastica però, infatti la condizione che la temperatura e il potenziale chimico siano fissati dalle proprietà del sistema isolato rende estremamente improbabili i microstati che non rientrano nell'approssimazione effettuata, per cui contribuirebbero comunque in modo trascurabile alla statistica.

Per lo stato fuori equilibrio si avrà:

$$\begin{aligned} \Gamma_t &= \Gamma \Gamma' \\ S_t &= S + S' \end{aligned}$$

e per le probabilità di un singolo microstato del sistema isolato all'equilibrio:

$$w_{eq} = \frac{1}{\Gamma_0}$$

Se si fissa invece il microstato del sottosistema a essere α , si avrà:

$$\Gamma_{t\alpha} = 1 \cdot \Gamma'_\alpha$$

poiché il sottosistema è esattamente in uno stato, e quindi la probabilità che si realizza sarà:

$$w_\alpha = \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0}$$

e il mezzo avrà un'entropia $S'_\alpha \equiv S'(E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha)$:

$$\begin{aligned} S'_\alpha &= k_B \log \Gamma'_\alpha \implies \\ \implies S_0 - S'_\alpha &= -k_B \log \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0} = -k_B \log w_\alpha \end{aligned}$$

Non è possibile identificare $S_0 - S'_\alpha$ con l'entropia del sottosistema (che è nulla perché si trova in uno stato determinato). Tale differenza è frutto del fatto che il sistema non è all'equilibrio, avendo imposto il vincolo che il sottosistema sia in α .

Si può ottenere però l'entropia del sottosistema all'equilibrio sottraendo a quella totale quella del mezzo, mediata su tutti i possibili microstati⁷.

$$\begin{aligned} S &= \overline{S_0 - S'_\alpha} = S_0 - \overline{S'_\alpha} = -k_B \log w_\alpha = \\ &= - \sum_\alpha w_\alpha \log w_\alpha \end{aligned}$$

Quest'ultima espressione è definibile per ogni distribuzione di probabilità discreta, e nel contesto della teoria dell'informazione è chiamata *entropia di Shannon*. Tornando un passo indietro si era ottenuto:

$$\begin{aligned} w_\alpha &= \exp\left(-\frac{S_0 - S_\alpha}{k_B}\right) = A \exp\left(\frac{S_\alpha}{k_B}\right) & A = \text{cost.} \\ S'_\alpha &= S'(E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha) \simeq S'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V', N'} E_\alpha - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{V', E'} N_\alpha = \\ &= \text{cost.} - \frac{E_\alpha}{T} + \frac{\mu N_\alpha}{T} \implies \\ \implies w_\alpha &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Nell'espressione precedente si è sfruttata l'approssimazione prima discussa per calcolare l'entropia del mezzo al prim'ordine, e si è infine trovata un'espressione per le probabilità w_α in funzioni delle variabili macroscopiche del sottosistema.

La quantità \mathcal{Z} è molto importante, e viene chiamata *funzione di granpartizione*.

⁷Che coincide con mediare la quantità trovata nell'espressione precedente

Definizione 1.3.1 (Funzione di granpartizione). La *funzione di granpartizione* è la quantità:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha} \exp \left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T} \right)$$

Essa è una funzione della temperatura T e del potenziale chimico μ .

Si definisce analogamente la *funzione di partizione*, nel caso in cui il numero di particelle sia fissato:

Definizione 1.3.2 (Funzione di partizione). La *funzione di partizione* è la quantità:

$$Z = \sum_{\alpha} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T} \right)$$

Essa è una funzione della temperatura T .

Si ricava infine una proprietà fondamentale delle quantità ora definite:

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{\alpha} w_{\alpha} \log w_{\alpha} = \\ &= k_B \log \mathcal{Z} \sum_{\alpha} w_{\alpha} + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} w_{\alpha} E_{\alpha} - \frac{\mu}{T} \sum_{\alpha} w_{\alpha} N_{\alpha} = \\ &= k_B \log \mathcal{Z} + \frac{E - \mu N}{T} \Rightarrow \\ &\Rightarrow -k_B T \log \mathcal{Z} = E - TS - \mu N = F - \mu N = \Omega \end{aligned}$$

Allo stesso modo si dimostra $F = E - TS = -k_B T \log Z$.

1.3.1 Densità di stati

Si osservi che si è ottenuta la probabilità di un singolo stato α del sottosistema dallo studio dell'entropia del mezzo. Quest'ultimo tuttavia non distingue i vari stati del sottosistema, ma rileva solo la sua energia e il numero di particelle (da qui in avanti il numero di particelle sarà considerato fisso).

Questo si risolve nel fatto che:

$$\Gamma'_{E_{\alpha}} = \Gamma'_{\alpha}$$

cioè l'entropia del mezzo è la stessa anche nel caso in cui si specifichi solo l'energia. Ciò che cambia è l'entropia del sottosistema, per cui:

$$\begin{aligned} \Gamma_{tE_{\alpha}} &= \rho_{E_{\alpha}} \Gamma'_{\alpha} \Rightarrow \\ \Rightarrow w(E_{\alpha}) &= \frac{\Gamma_{tE_{\alpha}}}{\Gamma_0} = \frac{\rho_{E_{\alpha}} \Gamma'_{\alpha}}{\Gamma_0} = \rho_{E_{\alpha}} w_{\alpha} \end{aligned}$$

dove si è usata la quantità $\rho_{E_{\alpha}}$, detta *densità di stati*.

Definizione 1.3.3 (Densità di stati). La *densità di stati* $\rho_{E_{\alpha}}$ è definita:

- per valori discreti dell'energia: è il numero di stati per livello energetico, cioè è la funzione che associa ad ogni livello la sua *degenerazione*;
- per valori continui: è propriamente la densità degli stati in funzione dell'energia, cioè, se integrata su un certo intervallo, corrisponde al numero di stati in quel dato intervallo.

La densità di stati è determinata unicamente dalla *legge di dispersione*, di cui si è già trattato nella Sezione 1.1.3.

Il risultato trovato per la probabilità in funzione dell'energia è intuitivo: poiché la probabilità di un microstato dipende solo dalla sua energia allora la probabilità di una certa energia E_{α} corrisponde alla probabilità di un qualunque microstato con energia E_{α} moltiplicata per il numero di microstati con energia E_{α} , cioè la densità di stati.

Ossevazione. La probabilità in energia è una quantità più naturale che la probabilità per i singoli microstati. Infatti è atteso che un sistema a una data temperatura T abbia un'energia pari a $\sim k_B T$. La probabilità degli autostati è però esponenzialmente depressa, per cui sembrano favoriti gli stati a bassa energia a qualunque temperatura.

Quello che accade è che la densità di stati aumenta con l'energia, si annulla per energia nulla (in realtà va a 1, se discreta⁸, seguendo il terzo principio) e va a ∞ per energie grandi⁹.

È la combinazione di questi due effetti che porta $w(E_\alpha)$ a formare un picco, centrato approssimativamente in $k_B T$, e la cui larghezza si annulla per sistemi molto grandi (si veda la Sezione 1.3.5).

Poiché i livelli energetici di un corpo macroscopico sono molto ravvicinati si possono sostituire le somme con integrazioni (per una discussione più dettagliata si veda più avanti la Sezione 1.3.4).

Si otterrà perciò che la media di un'osservabile f è data da:

$$\bar{f} = \frac{\int_0^\infty f(\mathcal{E}) w(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int_0^\infty w(\mathcal{E}) d\mathcal{E}} = \frac{1}{Z} \int_0^\infty f(\mathcal{E}) \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\mathcal{E}$$

$$Z = \int_0^\infty \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\mathcal{E}$$

in cui Z è ancora la funzione di partizione, ma espressa anch'essa in forma d'integrale.

Si è usato il simbolo \mathcal{E} per evidenziare che si tratta di una variabile continua, diversamente da prima.

Nota. Integrando fino a ∞ non si rispetta l'approssimazione sotto cui si erano ricavate le probabilità per i singoli stati, e le altre espressioni che ne scaturivano. Questa in realtà non è una nuova approssimazione, ma è consistente con la vecchia: si era ricavato infatti che la probabilità per gli stati era soppressa esponenzialmente ad alta energia, e questo giustifica l'estensione del limite di integrazione, anzi è concettualmente più corretta.

Infatti gli stati che erano stati trascurati esistono, solo non contribuiscono statisticamente, che è esattamente quello che sta accadendo nell'integrazione.

La nuova espressione per l'energia libera sarà quindi anch'essa in forma di integrale (deriva direttamente da quella di Z). Si è quindi ridotto l'intero problema della meccanica statistica a trovare la funzione $\rho(\mathcal{E})$, infatti:

- tramite integrazione $\rho(\mathcal{E})$ determina $F(T, V)$;
- dall'espressione dell'energia libera si può ricavare tutta la termodinamica.

Per la gioia del lettore: i passi avanti che si sono fatti sono solo formali, infatti il problema iniziale era trovare $\Gamma(E, V, N)$, adesso si chiama $\rho(\mathcal{E}, N)$, ma il problema è sempre un conteggio.

Approssimazione di Einstein

Si ha che, anche per la probabilità in funzione dell'energia si ottiene un'espressione analoga in funzione dell'entropia.

$$w(E_\alpha) = \frac{\rho_{E_\alpha} \Gamma'_\alpha}{\Gamma_0} = \exp\left(-\frac{S_0 - S_t(E_\alpha)}{k_B}\right) = A \exp\left(\frac{S_t(E_\alpha)}{k_B}\right) \quad A = \text{cost.}$$

Al posto dell'energia in realtà può esserci una qualunque quantità x che influenzi il bagno termico (lo si può ricavare ripercorrendo il modo in cui si era introdotta l'energia). Si avrà dunque:

$$S'_x \simeq S'_x - \frac{\partial S'_x}{\partial x} (\bar{x} - x)$$

$$w(x) = A_{x_0} \exp\left(\frac{S_t(x)}{k_B}\right)$$

Imponendo la condizione di massimo per l'entropia totale si ha:

$$S_t(x) \simeq S_t(\bar{x}) + \left(\frac{\partial S_t}{\partial x}\right)_{x=\bar{x}} (x - \bar{x}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_t}{\partial x^2}\right)_{x=\bar{x}} (x - \bar{x})^2 = S_t(\bar{x}) - \beta (x - \bar{x})^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow w(x) = D \exp\left(-\frac{\beta (x - \bar{x})^2}{k_B}\right)$$

in cui $\beta \geq 0$ e la costante D è fissata dalla normalizzazione:

$$\int w(x) dx = 1 = D \sqrt{\frac{2\pi k_B}{\beta}}$$

L'approssimazione effettuata corrisponde a considerare una forma gaussiana per $w(x)$ (cioè: tutti i picchi sono una campana), e quindi com'è noto tutti i contributi vengono dalla zona attorno a \bar{x} .

⁸E per basse energie è sempre discreta, perché comincia la zona dello spettro discreto per gli atomi.

⁹Si assume sempre che lo spettro delle particelle non è limitato dall'alto.

1.3.2 Proprietà di Z e \mathcal{Z}

Dalla funzione di partizione si può ricavare direttamente l'energia. Il modo più facile per vederlo è introdurre la variabile¹⁰ $\beta = (k_B T)^{-1}$ e derivare l'espressione di Z :

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\infty \rho(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} \Rightarrow \\ \Rightarrow -\frac{\partial Z}{\partial \beta} &= \int_0^\infty \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E} = Z \mathcal{E} \Rightarrow \\ \Rightarrow E &= -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Che si può trasformare in un'espressione esplicita della temperatura semplicemente applicando *chain rule*:

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \log Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Per completezza: si può ottenere la stessa espressione ricavando F da Z , e E da F (dalla definizione di F si ha che $E = F + TS$) e tenendo conto che anche S può essere ricavata da F tramite una derivata in T . Inoltre, si noti che la funzione trovata in entrambi i casi è $E(T, V, N)$, ma si è detto che si è come trovare anche $S(T, V, N)$, per cui invertendo quest'ultima e componendo si ottiene l'energia nelle sue variabili proprie.

Esercizio 1.3.1. Si trovi quindi analogamente che:

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = k_B T \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Partendo dall'espressione in termini di microstati (cioè in forma di somma o di integrale) ed effettuando le derivate appena discusse si trova che E e N in termini di microstati non sono altro che delle medie, come per qualunque altra osservabile, verificando la coerenza della teoria.

Seguendo un processo simile si può trovare qual'è il corrispondente microscopico di alcune osservabili macroscopiche meno intuitive.

Esempio 1.3.1 (Pressione per un singolo microstato). Si ha per la pressione (considerando N costante):

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = -\frac{1}{Z} \sum_\alpha \frac{dE_\alpha}{dV} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right)$$

Per cui il corrispettivo microscopico della pressione è $-dE/dV$.

Si osservi che l'energia e il numero di particelle di un singolo microstato non dipendono da quantità come T e μ : esse sono proprietà non statistiche dei particolari microstati.

Sistemi indipendenti Una proprietà importante della funzione di partizione (da cui trae il nome) è che per sistemi indipendenti essa è separabile in modo semplice. Si considerano quindi due sistemi, con Hamiltoniani G e H :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i,j} \exp\left(-\frac{H_i + G_j}{k_B T}\right) = \\ &= \sum_i \exp\left(-\frac{H_i}{k_B T}\right) \sum_j \exp\left(-\frac{G_j}{k_B T}\right) = \\ &= Z_H Z_G \end{aligned}$$

L'indipendenza qui è data dal fatto che non ci sono "termini misti" tra i due Hamiltoniani, per cui anche gradi di libertà non interagenti (nel senso appena discusso) dello stesso sistema possono essere considerati in questo modo.

1.3.3 Particelle identiche

Il problema di avere particelle identiche è che diventa necessario imparare a sommare senza contare più volte i singoli microstati. Infatti essendo le singole particelle indistinguibili gli stati che coincidono a meno di una permutazione non costituiscono microstati distinti.

Ci sono essenzialmente due modi per affrontare il problema, a partire dagli stati di singola particella:

¹⁰Si ottiene in modo naturale come moltiplicatore di Lagrange in una derivazione alternativa dell'ensemble canonico.

- si distinguono gli stati a multi-corpi (quelli dell'intero sistema), per lo stato di singola particella in cui si trova ogni elemento del sistema;
 si somma quindi su tutte le alternative e si considera che, essendo il numero di stati di singola particella infinito¹¹, per ogni conteggio si ottiene il valore corretto dividendo per il numero delle permutazioni, poiché tali stati del sistema contribuiscono con le stesse proprietà dinamiche, proprio a causa del fatto che le particelle sono identiche;
 questo metodo è applicabile ugualmente bene anche a sistemi interagenti, è sufficiente che sia possibile definire gli stati di singola particella (che però non saranno più autostati una parte separabile dell'Hamiltoniano complessivo).
- si distinguono gli stati a multi-corpi per il numero di elementi che si trova in ogni stato di singola particella, in questo modo si ottiene direttamente il conteggio corretto (questo metodo non è altro che il formalismo della *seconda quantizzazione*);
 questo metodo è ottimo per sistemi di particelle non-interagenti (cioè il gas perfetto)¹², ma non può essere generalizzato ulteriormente.

È utile dare subito la definizione di *gas ideale* per discutere i due metodi appena introdotti:

Definizione 1.3.4 (Gas ideale). Un gas è detto *ideale* quando gli stati di singola particella non sono mai occupati da più di un corpo.

Si osserva quindi che per i vari tipi di gas si hanno diversi problemi:

Perfetto, Ideale In questo caso entrambi i metodi esposti vanno ugualmente bene;

→ **Perfetto, Ideale** È il tipico caso di gas interagente: le interazioni non sono abbastanza forti da portare il gas a violare l'idealità nel macrostato in cui si trova; in questo caso il secondo metodo fallisce completamente, mentre il primo è generalizzabile;

Perfetto, → Ideale Questo è un caso molto particolare che verrà esaminato estesamente nel Capitolo 2, la non idealità non è causata dalle interazioni, ma dal fatto che il numero di stati a disposizione è ridotto (di solito a causa della bassa temperatura, o dell'alta densità) e quindi entrano in gioco effetti quantistici rilevanti;

→ **Perfetto, → Ideale** È il caso generale, e in generale il modo per risolverlo è il seguente: recuperare la condizione di perfezione diagonalizzando l'Hamiltoniano complessivo e introducendo le cosiddette *quasiparticelle*, cioè stati collettivi di eccitazione del sistema.

Si procede quindi analizzando il primo caso, applicando i due metodi nello studio di aspetti differenti.

Primo metodo Si applica il primo metodo per osservare gli effetti dell'identità delle particelle.

Poiché il gas è perfetto la funzione di partizione è separabile in termini di funzioni di partizione di singola particella:

$$Z_1 = \sum_{\mathbf{q}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{q}}}{k_B T}\right)$$

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \Rightarrow F = -Nk_B T \log Z_1 + k_B T \log N!$$

dove \mathbf{q} sono i numeri d'onda, che vengono usati in questo contesto per distinguere gli stati di singola particella.

Quindi si ottiene che l'entropia $S = -\partial F / \partial T$ è influenzata dall'identità o meno delle particelle, mentre l'equazione di stato no:

$$P(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = Nk_B T \frac{\partial \log Z_1}{\partial V}$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial V} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{q}}}{\partial V} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{q}}}{k_B T}\right) = \frac{2/3}{V k_B T} \sum_{\mathbf{q}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{q}}}{k_B T}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{\epsilon} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

¹¹Nella quasi totalità dei casi ogni particella è in uno stato diverso da tutte le altre (nel continuo è a meno di un insieme a misura nulla), questa ipotesi verrà comunque discussa più avanti nella definizione del *gas ideale*.

¹²Questi sono tutti i sistemi in cui si sa diagonalizzare l'Hamiltoniano complessivo, dove le particelle sono costituite dalle eccitazioni del sistema.

Per ricavare la derivata $\partial \epsilon_q / \partial V$ ¹³ si è usato che l'energia dei microstati dipende da $V^{-2/3}$, cioè dalle lunghezze longitudinali del volume permesso. In realtà la relazione $PV = \frac{2}{3}E$ si può ricavare direttamente a partire da questa considerazione (esercizio¹⁴).

L'equazione di stato non è stata ancora ricavata: bisognerebbe conoscere $E(T, V, N)$, cioè effettuare la somma. Questo è possibile farlo anche nell'ambito di questo metodo, ma con l'altro modo risulta molto più semplice e mette in evidenza la natura delle approssimazioni fatte.

Secondo metodo Si applica il secondo metodo allo studio dell'occupazione degli stati, per il quale è evidentemente il più adatto. Si ricaverà infine l'equazione di stato.

Si considera come sistema un singolo stato, con energia e numero di particelle variabili. Si calcola quindi la funzione di partizione per questo stato:

$$\Omega_q = -k_B T \log \sum_{n_q} \exp \left(-\frac{n_q(\epsilon_q - \mu)}{k_B T} \right) \quad n_q = 0, 1, 2, \dots$$

Dalla separabilità di \mathcal{Z} , in termini di funzioni di granpartizione di singola particella, si ottiene $\Omega = \sum_q \Omega_q$. In questo modo si è effettuato il conteggio senza contare più volte alcuno stato.

Per giustificare l'ipotesi di idealità del gas si consideri le probabilità di occupazione w_{n_q} :

$$\begin{aligned} w_\alpha &= \exp \left(\frac{\Omega - (E_\alpha - \mu N_\alpha)}{k_B T} \right) \Rightarrow w_{n_q} = \exp \left(\frac{\Omega_q - n_q(\epsilon_q - \mu)}{k_B T} \right) \\ w_0 &= \exp \left(\frac{\Omega_q}{k_B T} \right) \simeq 1 \\ w_1 &= \exp \left(\frac{\Omega_q}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{\epsilon_q - \mu}{k_B T} \right) \simeq \exp \left(\frac{\epsilon_q - \mu}{k_B T} \right) \ll 1 \\ w_2 &= \exp \left(\frac{\Omega_q}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{2(\epsilon_q - \mu)}{k_B T} \right) \simeq w_1^2 \ll w_1 \end{aligned}$$

Si ha quindi che il gas è ideale se:

$$e^{\mu/k_B T} \ll 1$$

cioè se $\mu/k_B T \ll -1$. Questa può essere anche usata come definizione di gas ideale: esso deve avere un potenziale chimico negativo e grande sulla scala dell'energia termica.

Ossevazione (Potenziale chimico). Se si ha presente il significato fisico del potenziale chimico quest'ultimo fatto può risultare leggermente controintuitivo.

Per chiarire il concetto fisico di potenziale chimico si osservi come esso entra nel differenziale dell'energia. Questo è esattamente ciò che è stato fatto nella Definizione 1.1.4, e in accordo con essa il potenziale chimico corrisponde alla *variazione di energia* quando viene aggiunta una particella al sistema.

Allora come è possibile che l'energia del gas ideale diminuisca molto quando si aggiunge una particella che può avere energia solo positiva al sistema?

La risposta sta nel tipo di trasformazione: il potenziale chimico è la variazione di energia a *volume e entropia fissati*. Ma se si aggiunge una particella, anche solo a energia nulla, a un sistema la sua entropia aumenta, perché acquisisce più modi per dividere l'energia che già possiede.

Per bilanciare l'aumento di entropia è quindi necessario *togliere* energia al sistema, abbastanza da bilanciare tutte le nuove alternative.

Se invece il sistema fosse fortemente interagente (cioè molto *imperfetto*) allora sarebbe impossibile aggiungere particelle a energia nulla, e il gas tenderebbe a occupare preferenzialmente un certo tipo di stati, rendendoli sempre più probabili. Per cui un gas *abbastanza imperfetto* è anche non ideale.

Si avrà quindi per il numero di occupazione medio:

$$\bar{n}_q = \frac{\sum_{n_q} n_q \exp[-n_q(\epsilon_q - \mu)/k_B T]}{\sum_{n_q} \exp[-n_q(\epsilon_q - \mu)/k_B T]} \simeq \exp \left(-\frac{\epsilon_q - \mu}{k_B T} \right)$$

si sono considerate solamente gli ordini dominanti (primo sopra, zero sotto).

¹³Perché gli impulsi sono proporzionali ai numeri d'onda, che scalano con $1/L \propto V^{-1/3}$

¹⁴Si usi l'Esempio 1.3.1

Si ha quindi per le funzioni di granpartizione di singolo stato e complessiva, sempre al primo ordine non banale:

$$\begin{aligned}\Omega_q &\simeq -k_B T \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right) \right] \simeq \\ &\simeq -k_B T \log(1 + \bar{n}_q) \simeq \\ &\simeq -k_B T \bar{n}_q \\ \Omega &= -PV = -k_B T \sum_{n_q} \bar{n}_q = -k_B T N\end{aligned}$$

Si è infine trovata l'equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = Nk_B T$$

Assunzioni fatte Per ottenere l'equazione di stato si è assunto solamente che il gas fosse perfetto e ideale: non si è assunto nulla sulla legge di dispersione o alcuna informazione sulla dinamica interna. Ci si aspetta dunque che questa equazione descriva bene qualunque sistema che soddisfi alle condizioni di **idealità e perfezione**.

A quanto pare nel XIX secolo è stato proposto che gli atomi fossero piccoli vortici nell'etere, e che avessero una legge di dispersione $\varepsilon \propto p^2$, anziché $\varepsilon \propto p^{1/2}$. Questo implica che le loro velocità, ottenute dalle equazioni di Hamilton:

$$v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \propto p^{-1/2} \propto \frac{1}{\varepsilon}$$

Cioè che più energia avessero più andassero lenti. Questo è tanto controintuitivo, rispetto all'esperienza con i corpi macroscopici, che c'è da chiedersi com'è possibile che un'ipotesi del genere sia venuta alla luce. La spiegazione è che questo modello verificava l'equazione di stato dei gas ideali.

Qui si è appena dimostrato però che qualunque altro modello lo avrebbe fatto, ma evidentemente all'epoca non lo sapevano.

1.3.4 Integrazione sugli stati

Si affronta ora un problema fondamentale legato ad uno dei due principi che si è assunto per la meccanica statistica: *l'equiprobabilità a priori*.

Quando questo principio è stato assunto non si è stati molto chiari sul modo in cui andassero identificati gli stati. Si cerca quindi di esplicitare questo punto nei due casi della meccanica classica e quantistica.

Il secondo caso è quello più semplice: per la meccanica quantistica uno stato è identificato da un insieme di numeri quantici, e finché ci si limita alla porzione di spettro discreta non ci sono problemi ulteriori¹⁵. L'insieme degli stati è quindi l'insieme delle combinazioni di tutti i possibili numeri quantici necessari a descrivere il sistema.

Per la meccanica classica è più complesso: le proprietà delle particelle (posizioni, impulsi, ...) possono assumere un insieme continuo di valori, se ognuno di questi costituisse un singolo stato divergerebbero, si definisce quindi la densità di stati (Definizione 1.3.3, in quel caso era definita nell'energia, ma si può procedere analogamente per ogni altra variabile), essa deve però rispettare il principio di equiprobabilità a priori, e quindi essere piatta sul suo supporto (stati accessibili) per sistemi isolati. Ma piatta *in che misura*?¹⁶

La risposta alla domanda posta è la seguente: *piatta nello spazio delle fasi*. Questa risposta è legata al teorema di Liouville, che assicura che l'evoluzione temporale conservi i volumi dello spazio delle fasi.¹⁷

Infatti poiché le proprietà di un sistema all'equilibrio devono essere stazionarie, densità degli stati inclusa, se i rapporti tra i volumi fossero modificati dall'evoluzione temporale allora sarebbe necessario specificare anche a che istante la densità degli stati è piatta, perché l'evoluzione temporale poi la deformerebbe. Questo è assurdo, proprio per la richiesta di stazionarietà, da cui la scelta della misura.

C'è un altro problema legato alla *normalizzazione*: dato un certo volume di spazio delle fasi, quanti stati contiene?

¹⁵Per il caso dello spettro continuo si hanno gli stessi problemi della meccanica classica, legati alla misura in cui va integrata la densità di stati.

¹⁶Infatti una distribuzione di probabilità che è costante in una certa variabile non rimane costante se si decide di cambiare variabile in modo non lineare (in generale in una trasformazione che non conservi i rapporti tra le aree, indipendentemente dalla struttura dello spazio).

¹⁷Inoltre è evidente che un punto nello spazio delle fasi identifichi univocamente lo stato classico del sistema.

La risposta in meccanica classica è tanto arbitraria quanto fondamentale: l'unico effetto della definizione di un volume unitario è fissare la costante nell'entropia, ma una volta fissato si possono avere sistemi che occupino un volume più piccolo di quello unitario, ad esempio se si fissa l'energia lo spazio occupato dal sistema cambia dimensionalità, scendendo di 1 a causa del vincolo, e l'entropia divergerebbe negativamente (questo caso corrisponde a fare il limite per un sistema arbitrariamente ben localizzato in energia).

La risposta migliore sarebbe: per grossi volumi, cioè comprendenti un gran numero di stati, il problema è irrilevante, e anche se la costante nell'entropia rimane indeterminata questo non ha rilevanze fisica, mentre per sistemi in cui l'indeterminazione è molto piccola la meccanica classica fallisce miseramente contro il principio di Heisenberg, e quindi si deve adottare una descrizione completamente quantistica.

Nonostante ciò ci si può addentrare un minimo nella questione e trovare un valore per questa costante universale dalla meccanica quantistica, e utilizzarla in meccanica classica come una specie di *raccordo*.

Si parte considerando come una somma può essere convertita in un opportuno integrale sullo spazio delle fasi:

$$\sum_{\text{stati}} \rightarrow \frac{1}{\tau^f} \int \cdots \int d\{p_i\} d\{r_i\} = \int \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

dove si è chiamato τ il volumetto unitario, f il numero di gradi di libertà del sistema e con $\{p_i\}$ e $\{r_i\}$ si intende l'insieme di tutti gli impulsi e delle posizioni per ogni grado di libertà.

Essendo il valore di τ universale si può considerare un qualunque sistema, perciò si prende in esame il più semplice: una particella in una scatola. Il numero di stati che hanno impulso compreso tra p e $p + \Delta p$ è:

$$\Delta I = \frac{L}{2\pi} \Delta q = \frac{L}{2\pi\hbar} \Delta p$$

Se si esegue lo stesso calcolo mediante integrazione si ottiene:

$$\frac{1}{\tau} \int_L \int_{\Delta p} dp dr = \frac{L \Delta p}{\tau}$$

Da cui si ottiene:

$$\tau = 2\pi\hbar = h$$

Il risultato è che d'ora in poi la misura adottata per l'integrazione sarà:

$$\frac{d^3p d^3r}{(2\pi\hbar)^3}$$

Densità degli stati di singola particella

Per una singola particella di gas perfetto il numero di stati compresi fra p e $p + dp$ si ottiene integrando la quantità scritta prima nello spazio fisico e nell'angolo solido degli impulsi, ottenendo infine:

$$\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp$$

mentre per il numero di stati in energia si ha:

$$\rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 \frac{dp}{d\epsilon} d\epsilon$$

Si ottiene quindi la densità di stati in energia dalla legge di dispersione per una particella libera:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$\rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi\sqrt{2} V m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} p^2 \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

Esempio 1.3.2 (Uso della densità di stati). Si calcola l'energia media di singola particella mediante la densità degli stati trovata:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int \epsilon \rho(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon}{\int \rho(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon} = \frac{\int \epsilon^{3/2} e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon}{\int \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon} = k_B T \frac{\int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx}{\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx}$$

Si può valutare l'ultima espressione facendo uso delle proprietà della funzione Γ di Eulero:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(n+1) &= \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \\ \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n)} &= n \end{aligned} \right\} \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow PV = Nk_B T$$

Si è quindi ottenuta nuovamente l'equazione di stato dei gas sostituendo l'espressione per l'energia nell'espressione ricavata col primo metodo nella Sezione 1.3.3.

Quella trovata è solo una possibile densità degli stati, ottenuta dalla legge di dispersione di una particella libera. Se cambiasse la legge di dispersione cambierebbe la densità degli stati, ma nulla cambierebbe del modo in cui la si applica.

Esempio 1.3.3 (Particella ultrarelativistica). Per una particella *ultrarelativistica*, cioè tale che $\varepsilon \gg mc^2$, la legge di dispersione è:

$$\varepsilon = cp$$

Da questa si ricava, esattamente nello stesso modo del caso precedente, la densità di stati in energia:

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

Questa è la densità di stati per un gas di fotoni, ad esempio.

Sistemi interagenti

Si cerca ora di impostare il problema per sistemi interagenti. Non si intende affrontarlo, ma solo cercare un buon modo di porre la questione.

Per i tipici sistemi interagenti la questione delle particelle identiche è ancora più netta: dato che i corpi classici sono impenetrabili¹⁸ non è possibile che due particelle occupino la stessa posizione nello spazio fisico, per cui la divisione per il fattore combinatorio che conta le permutazioni restituisce un risultato esatto (l'errore lo si fa se si somma anche su quelli stati, ma considerando un potenziale che descriva l'impenetrabilità è l'interazione stessa a sopprimerli). Si avrà quindi:

$$\rho \mathcal{E} d\mathcal{E} = \frac{1}{N!} \frac{d\{p_i\}d\{r_i\}}{(2\pi\hbar)^f}$$

con f il numero di gradi di libertà del sistema.

Il primo passo è sempre lo studio della funzione di partizione del sistema, che equivale a individuare l'energia libera nelle sue variabili proprie:

$$Z = \int \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\mathcal{E} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \cdots \int e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\{p_i\} d\{r_i\}$$

con $\mathcal{E}(\{p_i\}, d\{r_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\{r_i\})$

dove U è l'energia potenziale del sistema, e dipende *istantaneamente* dalle posizioni di *tutte* le particelle¹⁹.

Si ha che Z è quindi separabile:

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \cdots \int \exp\left(-\sum \frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) d\{p_i\} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\{r_i\}$$

L'integrale sugli impulsi è lo stesso del gas ideale:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \cdots \int \exp\left(-\sum \frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) d\{p_i\} = \\ &= \frac{1}{V^N (2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \cdots \int \exp\left(-\sum \frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) d\{p_i\} d\{r_i\} = \\ &= \frac{Z_{IG}}{V^N} \end{aligned}$$

con Z_{IG} la funzione di partizione del gas ideale.

Quello che rimane da calcolare è quindi il cosiddetto *integrale delle configurazioni*, cioè l'integrazione sulla parte spaziale:

$$Q = \int \cdots \int \exp\left(-\frac{U(\{r_i\})}{k_B T}\right) d\{r_i\}$$

E infine la funzione di partizione totale sarà quindi:

$$Z = \frac{Z_{IG}}{V^N} Q$$

¹⁸È un'assunzione: anche in meccanica classica si possono descrivere urti fra corpi che si attraversano (esempio tipico: galassie), ma i corpi con cui si è alle prese più di frequente sono impenetrabili, ad esempio gli atomi o anche particelle più grosse.

¹⁹È chiaro che si sta trattando il limite non relativistico, altrimenti andrebbero introdotti i campi per descrivere la velocità finita di propagazione

Funzioni di partizione del gas ideale

Si valutano ora la funzione di partizione del gas ideale, e quella di granpartizione.

Funzione di partizione Si esegue il calcolo dell'integrale degli impulsi:

$$\begin{aligned} \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d^3p &= 4\pi \int e^{-\varepsilon/k_B T} p^2 dp = \\ &= 4\pi\sqrt{2} (mk_B T)^{3/2} \int e^{-x} x^{1/2} dx = \\ &= 4\pi\sqrt{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) (mk_B T)^{3/2} \end{aligned}$$

Sfruttando quindi il valore della funzione Γ :

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Rightarrow Z_{IG} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N$$

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

dove si è tenuto conto del fatto che l'integrale sulle posizioni è banale.

La funzione di partizione del caso interagente sarà quindi $Z = Q/(N! \Lambda^{3N})$, da cui si ottiene un'energia libera:

$$F = k_B T (3N \log \Lambda + \log N! - \log Q)$$

Funzione di granpartizione È tutto analogo al caso precedente:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right) = \sum_{N_{\alpha}} \exp\left(\frac{\mu N_{\alpha}}{k_B T}\right) \sum_{\alpha'} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right)$$

dove si è indicato con α' i gradi di libertà residui una volta fissato N_{α} .

Si definisce ora la *fugacità* $z = e^{\mu/k_B T}$, e si ha che per ogni N_{α} :

$$z^{N_{\alpha}} \sum_{\alpha'} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right) = \frac{z^{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}!} \int \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) d\{p_i\}_{3N_{\alpha}} d\{r_i\}_{3N_{\alpha}} = \frac{z^{N_{\alpha}} Q_{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}! \Lambda^{3N_{\alpha}}}$$

Per cui alla fine:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \frac{z^N Q_N}{N! \Lambda^{3N}}$$

1.3.5 Fluttuazioni

Si vuole studiare ora l'andamento delle fluttuazioni delle osservabili termodinamiche, per giustificare le affermazioni fatte sinora sulla possibilità di determinare tali osservabili con una buona precisione, tipicamente crescente con le dimensioni del sistema.

Si studia quindi il caso del gas ideale; esso ha energia:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2$$

Per cui fissare una certa energia equivale a restringere lo spazio degli impulsi a una sfera $3N - 1$ dimensionale di raggio:

$$P^2 = 2m\mathcal{E} = \sum_i p_i^2$$

Per il gas immerso in un bagno termico (approccio canonico) le probabilità in energia sono:

$$w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/k_B T}$$

con la densità degli stati proporzionale a una sfera:

$$\rho(\mathcal{E}) \delta\mathcal{E} \propto \delta V^*(\mathcal{E}) \quad \text{con } V^* \propto P^{3N}$$

Più in dettaglio:

$$\begin{aligned}\rho(\mathcal{E})\delta\mathcal{E} &\propto \frac{\partial V^*}{\partial \mathcal{E}} \\ &\propto P^{*3N-1} \frac{\partial P^*}{\partial \mathcal{E}} \delta\mathcal{E} \\ &\propto (\mathcal{E}^{1/2})^{3N-1} \mathcal{E}^{-1/2} \delta\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(3N/2)-1} \delta\mathcal{E}\end{aligned}$$

E quindi per le probabilità, nell'approccio canonico, si ha:

$$w(\mathcal{E}) = C_N \mathcal{E}^{(3N/2)-1} e^{-\mathcal{E}/k_B T} = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{\mathcal{E}}{k_B T} \right)^{(3N/2)-1} \frac{1}{k_B T} e^{-\mathcal{E}/k_B T}$$

dove l'ultima uguaglianza è data dalla normalizzazione. Si osservi come tutte queste espressioni abbiano il corretto limite per $N = 1$, cioè coincidano con quanto calcolato nella Sezione 1.3.4.

Conformemente a quanto detto in precedenza la probabilità in energia è il prodotto di due fattori: la probabilità di singolo stato, che decresce esponenzialmente, e la densità di stati, che cresce con una legge di potenza.

Si può esaminare la distribuzione di probabilità studiando alcune proprietà tipiche:

Moda La moda di una distribuzione è il suo valore più probabile, quindi un massimo, per cui:

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial w(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \propto \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} [\mathcal{E}^{(3N/2)-1} e^{-\mathcal{E}/k_B T}] \\ \text{cioè:} \quad \mathcal{E}_M &= \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) k_B T\end{aligned}$$

Media La media è quella quantità ben nota che è stata studiata fin qui:

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{E}} &= \int \mathcal{E} w(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \\ &= C_N \int \mathcal{E}^{3N/2} e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\mathcal{E} \\ &= C_N (k_B T)^{(3N/2)+1} \Gamma(3N/2 + 1) = \\ &= \frac{3N}{2} k_B T\end{aligned}$$

Si nota quindi che la media e la moda distano sempre di $k_B T$, in particolare la moda è più piccola, ma questa differenza diventa sempre meno significativa man mano che le due migrano verso destra al crescere di N .

Varianza Si vuole descrivere le fluttuazioni, quindi bisognerà prendere in esame la grandezza $\Delta E = \mathcal{E} - E$ e fissare una misura della larghezza della distribuzione.

È chiaro che $\overline{\Delta E} = 0$, poiché $\bar{\mathcal{E}} = E$ per definizione. È necessario quindi una grandezza che caratterizzi lo spostamento dalla media, indipendentemente dalla direzione: si potrebbe pensare naturalmente al modulo, ma viene tipicamente scelto il quadrato perché ha migliori proprietà analitiche.

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(\mathcal{E} - E)^2} = \overline{(\mathcal{E}^2 - 2\mathcal{E}E + E^2)} = \overline{\mathcal{E}^2} - 2\bar{\mathcal{E}}E + E^2 = \overline{\mathcal{E}^2} - E^2$$

C'è un modo semplice di calcolare la quantità $\overline{\mathcal{E}^2}$, ed è il seguente:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} &= \frac{\partial^2}{\partial T^2} (-k_B T \log Z) = \\ &= \frac{1}{K_B T^3} \left[\frac{(\int \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\mathcal{E})^2}{Z^2} - \frac{1}{Z} \int \mathcal{E}^2 \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/k_B T} d\mathcal{E} \right] = \\ &= \frac{E^2 - \overline{\mathcal{E}^2}}{k_B T^3}\end{aligned}$$

Cioè:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{\mathcal{E}^2} - E^2 = -k_B T^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = k_B T^2 C_V$$

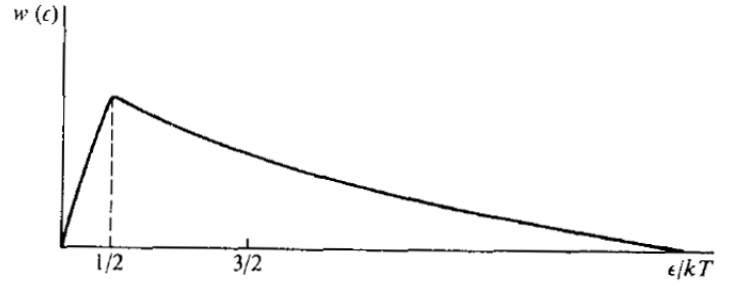


Figura 1.4

Si riporta in Figure 1.4 e 1.5 la forma delle distribuzioni di probabilità in energia per una particella e per $N \gg 1$.

Per capire meglio il comportamento delle fluttuazioni in esame si studia il modello di gas ideale, per cui:

$$E = \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$$

Per cui si ottiene per le fluttuazioni relative:

$$\frac{\sqrt{(\Delta E)^2}}{E} = \frac{\sqrt{k_B T^2 \frac{3}{2} N k_B}}{\frac{3}{2} N k_B T} = \frac{\sqrt{N}}{N \sqrt{\frac{3}{2}}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

e quindi vanno a 0 per $N \rightarrow \infty$.

Fluttuazioni della densità

Si possono studiare nello stesso modo le fluttuazioni della densità. Si prende quindi in esame il granpotenziale:

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \left[-k_B T \log \sum_{\alpha} \exp \left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T} \right) \right] = -\frac{1}{k_B T} (\overline{N_{\alpha}^2} - N^2)$$

cioè:

$$\overline{(\Delta N)^2} (\overline{N_{\alpha}^2} - N^2) = -k_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Inoltre, usando l'equazione di Gibbs-Duhem (vedi Sezione 1.2.2), si ottiene:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,V}$$

dove $\rho = N/V$ è la densità. Ricordando ora la definizione di compressibilità isoterma si ottiene:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\rho \left(\frac{\partial 1/\rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

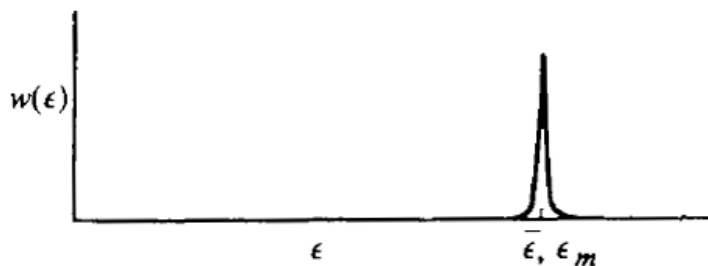


Figura 1.5

si trova infine il valore delle fluttuazioni in funzione di N, T, ρ :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{1}{N\rho K_T} \quad \Rightarrow \quad \overline{(\Delta N)^2} = Nk_B T \rho K_T$$

Si ottiene quindi per le fluttuazioni relative:

$$\frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} = \frac{kT\rho}{N} K_T = \frac{kT}{V} K_T$$

dove la prima uguaglianza è giustificata dal fatto che si stanno considerando fluttuazioni della densità.

Ancora una volta si prova il risultato ottenuto sul gas ideale:

$$\begin{aligned} PV &= Nk_B T \\ K_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{Nk_B T}{P^2 V} = \frac{1}{P} \\ \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{N} &= \frac{\sqrt{k_B T / PV}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \end{aligned}$$

cioè si è ottenuto ancora una volta che le fluttuazioni si annullano con $1/\sqrt{N}$ per $N \rightarrow \infty$.

Fluttuazioni nelle altre grandezze Se la densità viene mantenuta fissa si ha che le fluttuazioni nelle altre osservabili termodinamiche sono determinate da quelle dell'energia.

Esempio 1.3.4 (Fluttuazioni nella temperatura, a densità fissata). Si determinano quindi a partire dall'energia:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N} \Delta E = \frac{\Delta E}{C_V} \\ \overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\overline{(\Delta E)^2}}{C_V^2} = \frac{k_B T^2}{C_V} \end{aligned}$$

valido finché la densità è mantenuta costante.

Se la densità non fosse costante anche le fluttuazioni nell'energia sarebbero differenti, a causa del contributo della densità; infatti esse sono state calcolate nell'ambito dell'approccio canonico, dove l'unica quantità che può fluttuare è l'energia (T, V, N sono fissati).

Fluttuazioni nel caso generale

Il caso generale a cui si fa riferimento è il caso in cui si fa riferimento è il caso in cui le fluttuazioni avvengono in un intero insieme di variabili termodinamiche indipendenti.

In questo caso verranno scelte come variabili indipendenti T e V , e le fluttuazioni delle altre grandezze dipendenti saranno determinate dalle fluttuazioni di queste due.

Variabile generica Per le fluttuazioni di una singola variabile generica è opportuno approssimare la distribuzione di probabilità con una gaussiana, cioè effettuare quella che è stata chiamata *approssimazione di Einstein* (vedi Sezione 1.3.1). Tale approssimazione consiste essenzialmente nel troncamento del logaritmo della probabilità al secondo ordine nelle fluttuazioni, e questo è sufficiente per caratterizzare le fluttuazioni (eccetto casi singolari in cui il secondo ordine è nullo).

Sia quindi x la variabile generica, e si consideri $\bar{x} = 0$, in modo che essa sia già una misura dello spostamento dalla media. Si avrà quindi per la varianza:

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\beta x^2/2) dx = \frac{1}{\beta}$$

Si consideri ora il caso di più variabili, come si è trovato precedentemente si ha che la distribuzione di probabilità è determinata dall'entropia, per cui:

$$\begin{aligned} w(\{x\}) &\propto \exp\left(\frac{\Delta S_t}{k_B}\right) \\ \text{con: } \Delta S_t &= S_t(\{x\}) - S_t(0) \end{aligned}$$

con x sempre a media nulla e S_t l'entropia totale del sottosistema e del mezzo.

Usando il fatto che il bagno termico sia sempre all'equilibrio si ottiene:

$$\Delta S' = \frac{\Delta E' + P\Delta V'}{T} = \frac{-\Delta E + P\Delta V}{T} \Rightarrow \\ \Rightarrow w \propto \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S - P\Delta V}{k_B T}\right)$$

Poiché la variabili indipendenti sono T e V la fluttuazione dell'energia va espressa in funzione di queste due variabili, e coerentemente con le approssimazioni già fatte, cioè al second'ordine:

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + \frac{\partial E}{\partial S\partial V}\Delta S\Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2$$

Le derivate prime possono essere individuate dal primo principio, e si ottiene:

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial E}{\partial S\partial V}\Delta S\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] = \\ = \frac{1}{2}\left[\Delta S\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial E}{\partial S\partial V}\Delta V\right) + \Delta V\left(\frac{\partial E}{\partial S\partial V}\Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)\right)\right] = \\ = \frac{1}{2}\left[\Delta S\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) + \Delta V\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)\right] = \frac{1}{2}[\Delta S\Delta T + \Delta V\Delta P]$$

Si ottiene quindi per la probabilità:

$$w \propto \exp\left(-\frac{\Delta S\Delta T - \Delta V\Delta P}{2k_B T}\right)$$

Per concludere si cerca l'espressione di ΔS e ΔP in funzione delle variabili indipendenti al primo ordine; infatti essendo anch'esse a media nulla la probabilità è già al secondo ordine. Quindi:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \\ \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T - \frac{1}{VK_T} \Delta V \\ \text{da cui: } \Delta S\Delta T - \Delta V\Delta P = \frac{C_V}{T}(\Delta T)^2 - \frac{1}{VK_T}(\Delta V)^2$$

e infine:

$$w \propto \exp\left[-\frac{C_V(\Delta T)^2}{2k_B T^2} + \frac{(\Delta V)^2}{2VK_T k_B T}\right]$$

Si è quindi ottenuta una distribuzione di probabilità di due variabili separabile:

$$w(x, y) = \sqrt{\frac{\beta_1}{2\pi}} \exp(-\beta_1 x^2/2) \sqrt{\frac{\beta_2}{2\pi}} \exp(-\beta_2 y^2/2) \\ \overline{x^2} = \int x^2 w(x, y) dx dy = \frac{1}{\beta_1} \int w(y) dy = \frac{1}{\beta_1} \\ \overline{y^2} = \int y^2 w(x, y) dx dy = \frac{1}{\beta_2} \int w(x) dx = \frac{1}{\beta_2}$$

con $x = \Delta T$ e $y = \Delta V$. Ricavando quindi β_1 e β_2 dall'espressione di w si ottiene:

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{k_B T^2}{C_V} + k_B T V K_T$$

coerente con quanto trovato precedentemente. Inoltre si può calcolare la correlazione delle due variabili:

$$\overline{\Delta T \Delta V} \propto \int \Delta T \exp\left[-\frac{C_V(\Delta T)^2}{2k_B T^2}\right] dT \int \Delta V \exp\left[-\frac{(\Delta V)^2}{2VK_T k_B T}\right] dV = 0$$

per cui sono statisticamente scorrelate. Si sarebbe trovato lo stesso risultato considerando come variabili indipendenti P ed S .

Grandezze dipendenti Le fluttuazioni delle altre grandezze si possono trovare partendo da quelle di T e V e sommando in quadratura i due contributi, come accade per qualunque distribuzione di probabilità di due o più variabili statisticamente indipendenti.

Esempio 1.3.5. Si prenda in esame il caso dell'energia:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = C_V \Delta T + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right] \Delta V$$

Per cui facendo il quadrato di questa quantità e prendendo la media il termine misto, $\Delta T \Delta V$, si annulla e rimane solo il contributo delle somme in quadratura.

Energia

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &= C_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right]^2 \overline{(\Delta V)^2} = \\ &= C_V^2 k_B T^2 + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 k_B T V K_T \end{aligned}$$

Entropia

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta S)^2} &= \left(\frac{C_V}{T} \right)^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \overline{(\Delta V)^2} = \\ &= k_B C_V + k_B T V K_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 = k_B C_P \end{aligned}$$

per l'ultima uguaglianza si è usata la relazione ricavata nella Sezione 1.2.5.

Pressione

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta P)^2} &= \frac{k_B T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 + \frac{1}{(K_T V)^2} k_B T V K_T = \\ &= \frac{k_B T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 + \frac{k_B T}{K_T V} = -\frac{k_B T}{V} K_S \end{aligned}$$

l'ultima uguaglianza non è banale, ma la si può ottenere sfruttando un po' di algebra sulle derivate.

Correlazione pressione-entropia

$$\begin{aligned} \overline{\Delta P \Delta S} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{C_V}{T} \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \overline{(\Delta V)^2} = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V k_B T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T k_B T = 0 \end{aligned}$$

1.4 Commenti sui principi della Meccanica Statistica

1.4.1 Incertezza quantistica e termodinamica

Nel corso del capitolo si è mostrato come fosse necessario introdurre una certa incertezza nell'energia, per due motivi:

- nell'ambito di un conteggio classico degli stati sarebbe necessario per non avere un numero di stati nullo e un'entropia divergente a $-\infty$, per cui anziché semplicemente fissare un vincolo e scendere di dimensionalità si ammette che il guscio imposto dal vincolo avesse un piccolo spessore: tutti i risultati ottenuti sono indipendenti dall'entità di tale spessore;
- nell'ambito della meccanica quantistica è ancora più necessario: se non ci fosse affatto incertezza sull'energia sarebbero vietate le transizioni, e il sistema sarebbe costantemente fisso in un microstato che coincide con uno degli stati stazionari dell'Hamiltoniano.

Per evitare di affrontare direttamente il primo problema si è evitato di applicare l'approccio microcanonico, preferendo quello canonico in cui l'energia non è più una quantità conservata. Per cui anziché dover contare il numero di stati ad una data energia si è usata la densità di stati, contando il numero degli stati per intervalli di energia (che coincide esattamente con ciò che si farebbe introducendo un piccolo spessore nel microcanonico, che nel caso del canonico è il differenziale dell'energia su cui va integrata $\rho(\mathcal{E})$).

Si può però provare che anche un'incertezza consistente nel numero degli stati porta, per sistemi grandi, a una piccola incertezza sul suo logaritmo, cioè l'entropia ²⁰.

Si stimerà quindi grossolanamente qual'è l'incertezza sull'entropia, ponendo un limite inferiore e superiore dati da considerazioni elementari.

- *il massimo di una funzione è più grande della sua media*, e tenendo conto che la funzione $\rho(\mathcal{E})$ è sempre crescente si ottiene:

$$\rho(\mathcal{E}_0) = \frac{1}{\mathcal{E}_0} \int_0^{\mathcal{E}_0} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

- *il volume di una palla è maggiore di quello racchiuso attorno al suo guscio*, questo è tanto più vero quanto più la palla è grande, cioè quanto più il suo raggio è maggiore rispetto allo spessore con cui si prende il guscio ²¹:

$$\int_0^{\mathcal{E}_0} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \geq \rho(\mathcal{E}_0) \delta \mathcal{E}_0$$

Si ottiene quindi per l'entropia $S = k_B \log[\rho(\mathcal{E}_0) \delta \mathcal{E}_0]$:

$$k_B \log \left[\int_0^{\mathcal{E}_0} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \right] \geq S \geq k_B \log \int_0^{\mathcal{E}_0} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} - k_B \log \frac{\mathcal{E}_0}{\delta \mathcal{E}_0}$$

Per cui un limite superiore per l'incertezza sull'entropia è $k_B \log(\mathcal{E}_0 / \delta \mathcal{E}_0)$.

Si ha che questa stima dell'incertezza diverge per $\delta \mathcal{E}_0 \rightarrow 0$. La qualità della stima fatta sul massimo della funzione è sostanzialmente indipendente dallo spessore del guscio scelto, che è stato aggiunto in un secondo momento nella disuguaglianza; quello che sta accadendo è che approssimare il guscio con la palla diventa una stima tanto peggiore quanto più il guscio è sottile, per questo la stima dell'incertezza diverge: l'entropia sta andando a $-\infty$, mentre quella stimata dalla palla è costante. ²²

La stima fatta è invece molto utile nell'altro caso: se

$$\frac{\mathcal{E}_0}{\delta \mathcal{E}_0} \ll e^{S/k_B}$$

allora l'entropia è esattamente determinata.

Quantisticamente l'incertezza in energia è associata alla vita media degli stati, per cui la condizione per la determinazione dell'entropia diventa

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\delta \mathcal{E}_0} \quad \Rightarrow \quad \tau \ll \frac{\hbar}{\mathcal{E}_0} e^{S/k_B}$$

Quando si sono considerate le fluttuazioni delle grandezze termodinamiche (Sezione 1.3.5) si studiava come il sistema potesse variare le sue proprietà di equilibrio. Se queste fluttuazioni fossero paragonabili a quelle quantistiche qui introdotte allora la descrizione che se ne è fatta non sarebbe più valida. Da questa osservazione otteniamo quindi un altro limite:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_0 &\ll \sqrt{(\Delta E)^2} = \sqrt{k_B C_V T} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\hbar}{\sqrt{k_B C_V T}} \ll \tau \ll \frac{\hbar}{\mathcal{E}_0} e^{S/k_B} \end{aligned}$$

²⁰Il motivo principale dovrebbe essere noto a ogni fisico: sta nella propagazione dell'errore. Infatti se l'errore su x è Δ , l'errore per $y = \log x$ è al prim'ordine:

$$\Delta y = \frac{\partial y}{\partial x} \Delta x = \frac{\Delta x}{x}$$

Che quindi va si annulla per $x \rightarrow \infty$, per qualunque Δx costante (oppure se si considera costante l'errore relativo chiaramente Δy è costante, ma l'errore relativo su y si annulla ancora).

²¹E fallisce per palle troppo piccole in tal senso.

²²Il *Goodstein* si fa una tirata sul fatto che i bordi di un guscio sottile sono più suscettibili a contare male gli stati che sono "un pezzo dentro e un pezzo fuori", ognuno è libero di rimuginarci.

1.4.2 Principio di equiprobabilità a priori

Si può giustificare tale principio a posteriori, dal successo ottenuto nella predizione dei risultati sperimentali, oppure si può cercare di motivarlo a partire da altre considerazioni, che abbiamo comunque assunto²³. Queste sono:

1. l'ipotesi ergodica;
2. si deve distinguere tra meccanica classica e quantistica:

classica il teorema di Liouville;

quantistica il principio del bilancio dettagliato.

Si prova l'affermazione fatta nei due casi in modo distinto.

Meccanica Classica

1. L'*ipotesi ergodica* implica che tutti i punti accessibili dello spazio delle fasi sono connessi tra loro dall'evoluzione temporale: infatti il sistema è istantaneamente un punto, ma per tale ipotesi nel corso del tempo li deve esplorare tutti;
2. la richiesta di *equilibrio* termodinamico impone che anche la probabilità sia stazionaria $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$;
3. il teorema di Liouville impone che la densità di probabilità sia conservata dall'evoluzione temporale, cioè $\frac{d\rho}{dt} = 0$.

L'unica distribuzione compatibile con queste richieste è la distribuzione uniforme sulla regione accessibile (ovviamente fuori sarà nulla dato che non è possibile trovarci il sistema in tutta l'evoluzione temporale). Infatti se due punti avessero densità di probabilità diverse a un certo istante (sia esso 0) $\rho_1(0)$ e $\rho_2(0)$, si può fare evolvere la prima ferma nel punto, e la seconda seguendo il flusso temporale.

Per l'ipotesi ergodica ci sarà un'istante t in cui il trasportato del punto 2 si troverà nel punto 1, per cui $\rho_1(t) = \tilde{\rho}_2(t)$, ma esse dovranno coincidere con le densità all'istante iniziale per i punti 2. e 3. esposti sopra, da cui l'assurdo.

Meccanica quantistica

In meccanica quantistica si comincia esaminando la variazione nel tempo della probabilità di uno stato a :

$$\dot{w}_a = \sum_b w_b P_{ba} - w_a \sum_b P_{ab}$$

dove P_{ba} e P_{ab} sono rispettivamente le probabilità per unità di tempo di passare dallo stato b ad a e viceversa. La richiesta di *equilibrio* termodinamico impone anche qui che la distribuzione sia stazionaria, per cui $\dot{w} = 0$ per ogni stato. Inoltre il principio del bilancio dettagliato afferma che $P_{ba} = P_{ab}$, per cui:

$$0 = \sum_b P_{ba}(w_b - w_a) \quad \forall a$$

Questo è un sistema omogeneo di equazioni lineari, poiché risulta che il determinante di P_{ab} è non nullo [senza fonte], allora l'unica soluzione è $w_a = w_b$, cioè il postulato di equiprobabilità a priori.

Si noti che può risultare controintuitivo che uno stato su cui è più improbabile transire risulti tanto probabile quanto gli altri, ma questo è facilmente risolto osservando che per il principio del bilancio dettagliato se è più difficile da raggiungere sarà anche più difficile venirne fuori.

1.4.3 Ensemble

L'idea di *ensemble* è dovuta a Gibbs, ed è principalmente una risposta al problema del fallimento dell'ipotesi ergodica per sistemi integrabili.

²³In realtà si è assume solo l'ipotesi ergodica, gli altri due sono teoremi nei rispettivi campi.

Si è già discusso in parte di questo nella Sezione 1.1.1, quindi il problema dovrebbe essere più o meno chiaro: per sistemi integrabili ci sono ulteriori leggi di conservazione che impediscono al sistema di esplorare tutti gli stati "possibili".

Questo potrebbe essere risolto ridefinendo gli stati possibili come quelli integrabili, ma a quel punto non si avrebbe un'ottima descrizione della realtà sperimentale, poiché la condizione di *integrabilità* è una condizione piuttosto speciale, e i sistemi integrabili sono un sottoinsieme a misura nulla dei sistemi possibili.

Gibbs ha quindi pensato di risolvere la cosa nel seguente modo: anziché considerare l'evoluzione temporale di un singolo sistema si prende un gran numero di sistemi, i cui stati sono distribuiti secondo la distribuzione di probabilità asintotica.

Si tratta solo di una questione di formalizzazione, perché sostanzialmente da una parte si assume l'ipotesi ergodica, che impone in qualunque caso che il sistema non sia sottoposto a ulteriori vincoli, dall'altra si impone direttamente la distribuzione sui sistemi e si elimina l'evoluzione temporale imponendo condizioni stazionarie.

Il primo metodo si avvicina di più alla realtà sperimentale, trattando l'evoluzione temporale e facendo un'ipotesi concreta sulla realtà sperimentale, ma il secondo consente di trattare formalmente anche casi di sistemi integrabili, ²⁴

Queste difficoltà nella trattazione avvengono perché, come si è già detto, la meccanica statistica deve fare da *ponte* fra due branche astratte della fisica, quella microscopica e quella macroscopica, le quali si confrontano entrambe con la realtà sperimentale, e spesso lo fanno indipendentemente.

1.5 Bibliografia

Il contenuto di questo capitolo è quasi interamente ispirato al primo capitolo di *D.L. Goodstein - States of Matter*. La struttura è esattamente la stessa, ciò che differisce sono per lo più le considerazioni sulle questioni legate ai fondamenti della meccanica statistica.

²⁴Diverso è il caso in cui questi vincoli sono verificati sperimentalmente, e il sistema non si avvicina affatto a uno stato termico come quello discusso, anche se isolato. A quel punto è importante includere anche nell'ensemble il tipo di vincoli che si riscontrano nell'evoluzione temporale (è il caso degli [ensemble di Gibbs generalizzati](#)).

Capitolo 2

Gas perfetto

2.1 Gas ideale

Le definizioni di gas perfetto e ideale sono state date nel primo capitolo, e sono rispettivamente la Definizione 1.1.1 e la Definizione 1.3.4.

Si ricorda che la condizione di idealità era data da:

$$e^{\mu/k_B T} \ll 1$$

Calcolando il valore del numero di particelle per mezzo della densità di stati:

$$N = \sum_{\mathbf{q}} \overline{n_{\mathbf{q}}} = \int \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{\Lambda^3} e^{\mu/k_B T}$$

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Per cui la condizione di idealità può essere riespressa in funzione della densità ρ del sistema:

$$e^{\mu/k_B T} = \Lambda^3 \frac{N}{V} = \Lambda^3 \rho \quad \Rightarrow \quad \rho \ll \frac{1}{\Lambda^3}$$

Per cui $\Lambda(T)$ fornisce il parametro su cui valutare l'idealità del gas, e dipende dalla temperatura T del sistema, perciò è detta *lunghezza d'onda termica* di De Broglie.

Essa è detta lunghezza d'onda perché si può immaginare di raccogliere le onde piane in pacchetti localizzati, e l'ordine di grandezza sarebbe quello di Λ , infatti per il principio di indeterminazione la minima indeterminazione possibile sarà proporzionale a \hbar/p , ma p tipico sarà determinato dall'energia, che è quella termica, per cui $p \sim (2mk_B T)^{1/2}$.

Per cui Λ^3 è la dimensione tipica dei pacchetti d'onda, e la condizione di idealità corrisponde quindi a richiedere che i pacchetti risultino puntiformi rispetto alle distanze tipiche del sistema, in modo che gli effetti quantistici non siano coinvolti nella dinamica.

Si possono inoltre ricavare le altre proprietà del gas ideale a partire dalla energia libera di Gibbs:

$$\mu = -k_B T \log \frac{k_B T}{P \Lambda^3}$$

$$G = N\mu = -Nk_B T \log \frac{k_B T}{P \Lambda^3}$$

In particolare per l'entropia e le due capacità termiche:

$$S = -Nk_B \log \frac{N}{V} + \frac{3}{2} Nk_B \log k_B T + Nk_B \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)$$

$$C_P = \frac{5}{2} Nk_B \quad C_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

Nel precedente capitolo le proprietà del gas perfetto erano state discusse usando l'approccio canonico, e quindi ricavandosi l'energia libera F :

$$F_c = -Nk_B T \log \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + k_B T \log N!$$

Il problema è che l'energia libera, calcolata a partire dall'energia libera ricavata nell'approccio grancanonico, è apparentemente differente:

$$F_{gc} = G - PV = -Nk_B T \log \left(\frac{V}{N\Lambda^3} \right) - Nk_B T$$

Per cui:

$$F_{gc} - F_c = k_B T (N \log N - N - \log N!)$$

ma questa differenza si annulla asintoticamente con $N \rightarrow \infty$, per l'approssimazione di Stirling. Questo risultato era prevedibile: nell'approccio canonico il sistema ha un numero di particelle fissato, mentre nell'approccio grancanonico il numero di particelle può fluttuare, ma le fluttuazioni relative si annullano asintoticamente.

Esercizio 2.1.1 (Approssimazione di Stirling). L'approssimazione di Stirling si può ricavare sviluppando $\log N!$ in forma di serie, e approssimandolo con un integrale su un supporto opportuno.

Deviazioni dall'idealità Si nota che la questione di un gas perfetto e non ideale è apparentemente quasi accademica. Infatti le tipiche condizioni sotto cui un gas è perfetto sono le stesse sotto cui è ideale:

bassa densità in modo tale che la distanza tra le particelle sia grande rispetto alla scala tipica dell'interazione (nel caso dell'idealità il confronto era da farsi con la scala di lunghezza data dall'indeterminazione quantistica);

alta temperatura l'energia delle interazioni dev'essere piccola rispetto all'altra scala di energia: l'energia termica (nel caso dell'idealità la temperatura entra in gioco nel determinare le scale di lunghezza).

Per cui tipicamente quando vengono meno le condizioni di idealità vengono meno anche quelle di perfezione. Anzi, spesso la condizione di gas non interagente è la prima ad essere violata (la scala dell'indeterminazione quantistica è più piccola di quella delle interazioni).

In realtà sono noti esempi in cui il gas si comporta come non ideale, anche se le interazioni continuano a non essere sostanzialmente rilevanti (elettroni in un metallo tipicamente, o in parte è anche il caso delle stelle di neutroni, in cui però sono coinvolti effetti relativi alla gravità).

Per il momento si procede semplicemente studiando la questione.

2.2 Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac

In meccanica quantistica l'*identità* delle particelle ha un significato molto più forte che in meccanica classica: essa è strettamente correlata direttamente al *principio di indeterminazione*.

Infatti l'identificazione di una particella implica la localizzazione nello spazio fisico, ma questo porta a una grande indeterminazione sull'impulso, che comporta che tale identificazione venga persa subito dopo. In altri termini: mentre in meccanica classica le particelle potevano essere identiche, ma data una configurazione iniziale era possibile *seguire le traiettorie* e riconoscere a un dato istante che una data particella fosse quella che era partita in un dato punto, questa possibilità si perde in meccanica quantistica.

È noto, dalla meccanica quantistica, che il modo corretto di trattare le particelle identiche è quello di assegnare al sistema a molti-corpi funzioni d'onda che siano *completamente simmetriche o antisimmetriche* per scambio di particelle.

In particolare:

- se le funzioni d'onda possono essere solo completamente simmetriche, cioè invarianti per permutazioni, le particelle vengono dette *bosoni*, e si distribuiscono secondo la statistica di Bose-Einstein;
- se le funzioni d'onda possono essere solo completamente antisimmetriche, cioè sotto permutazione vengono moltiplicate per il segno di essa (-1 per le dispari, 1 per le pari), vengono dette *fermioni*, e soddisfano la statistica di Fermi-Dirac.

L'effetto dei due vincoli è quello di consentire, per ogni stato di singola particella, tutti i possibili *numeri d'occupazione* nel caso dei bosoni, mentre esclusivamente $0, 1$ per i fermioni (in fatti se ci fosse più di una particella nello stesso stato scambiando due si troverebbe che la funzione d'onda è pari a meno se stessa, e quindi nulla).

Si considera quindi il caso di un gas perfetto nei due scenari descritti.

Si noti che le probabilità di occupazione di uno stato di singola particella in un gas perfetto sono note dalla generalizzazione dell'ensemble di Gibbs al caso microcanonico, e sono:

$$w_{\mathbf{q}} = \exp \left[-\frac{(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)n_{\mathbf{q}}}{k_B T} \right]$$

indipendentemente dalle considerazioni sull'*identità* delle particelle.

2.2.1 Fermi-Dirac

Si esamina il comportamento del gas perfetto applicando il metodo suggerito in Sezione 1.3.3: lo studio dei numeri di occupazione degli stati di singola particella. La funzione di granpartizione del singolo stato è dunque:

$$\Omega_{\mathbf{q}} = -k_B T \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu}{k_B T} \right) \right]$$

poiché l'antisimmetrizzazione delle funzioni d'onda esclude la presenza di più particelle nello stesso stato, quindi i numeri di occupazione maggiori di 1, e di conseguenza la somma è troncata.

Questo risultato è formalmente identico a quello trovato nel caso di particelle classiche, ma vi è una differenza sostanziale è *esatto*. Infatti nel caso classico era il risultato di una approssimazione, e quindi aveva dei limiti sulla validità.

Questo fatto garantisce il corretto limite classico, nel caso in cui le condizioni dell'approssimazione precedente siano nuovamente verificate.

Studiando il numero di occupazione medio del singolo stato, si ottiene:

$$\bar{n}_{\mathbf{q}} = -\frac{\partial \Omega_{\mathbf{q}}}{\partial \mu} = \frac{\exp [(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T]}{1 + \exp [(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T]} = \frac{1}{\exp [(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] + 1}$$

per cui il numero medio di occupazione è sempre minore di 1 (nel limite classico $\ll 1$).

Per ottenere l'intera funzione di granpartizione e il numero di particelle si sommano le precedenti quantità su tutti gli stati possibili.

2.2.2 Bose-Einstein

Si applica lo stesso metodo descritto nel caso precedente, però vengono meno i vincoli imposti dall'antisimmetrizzazione (la funzione d'onda è simmetrica anche se tutte le particelle sono nello stesso stato, anzi, lo è in modo naturale).

La funzione di granpartizione del singolo stato è dunque:

$$\Omega_{\mathbf{q}} = -k_B T \log \left[\sum_{n_{\mathbf{q}}=0}^N \exp \left(-\frac{(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)n_{\mathbf{q}}}{k_B T} \right) \right] \simeq -k_B T \log \left[\sum_{n_{\mathbf{q}}=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)n_{\mathbf{q}}}{k_B T} \right) \right]$$

Si nota che l'approssimazione considerata non è altro che il limite termodinamico, inoltre è ben verificata anche per N finiti, infatti la probabilità $w_{\mathbf{q}}$ è comunque soppressa esponenzialmente con il numero di occupazione.

Si è approssimato con una serie perché essa è una serie geometrica ¹, e quindi si sa calcolare esattamente, e si trova:

$$\Omega_{\mathbf{q}} = -k_B T \log \left[\frac{1}{1 - \exp [-(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T]} \right] = k_B T \log \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu}{k_B T} \right) \right]$$

Perché la serie non diverga è necessario però che:

$$\mu < \varepsilon_{\mathbf{q}} \quad \forall \mathbf{q} \quad \Longleftrightarrow \quad \mu < \varepsilon_0$$

dove si è indicato con ε_0 l'energia del fondamentale. Nel caso di un gas perfetto in cui il volume in cui è contenuto è molto più grande rispetto alla scala della lunghezza d'onda termica l'energia del fondamentale è trascurabile, per cui si richiede $\mu < 0$.

¹Se ci fosse bisogno di ricordarlo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

Studiando il numero di occupazione medio del singolo stato, si ottiene:

$$\bar{n}_{\mathbf{q}} = -\frac{\partial \Omega_{\mathbf{q}}}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] - 1}$$

si noti che in questo caso non ci sono limiti al numero di occupazione possibile.

Come nel caso del gas di Fermi per ottenere l'intera funzione di partizione o il numero di particelle si somma su tutti gli stati possibili.

Anche in questo caso nel limite di alte temperature e basse densità si recupera il caso classico; infatti espandendo il log in $\Omega_{\mathbf{q}}$ si recupera il segno di differenza dal caso del gas di Fermi, e quindi coincidendo col gas di Fermi coincide col caso classico.

2.3 Gas poco degenere

Integrazione sugli stati

È ancora possibile integrare sugli stati, anziché sommare, nelle condizioni in cui si presentano effetti quantistici rilevanti?

La risposta è quasi sempre sì. Non è vero per ogni regime, ma le condizioni che portano a commettere un grosso errore effettuando l'integrazione sono ancora più stringenti di quelle che portano al manifestarsi della natura quantistica della materia.

Infatti il criterio per valutare l'errore commesso nell'integrazione si basa su quanto siano ravvicinati gli stati, cioè se la differenza in energia tra gli stati (detta in inglese *energy gap*) sia molto minore della scale energetiche di interesse del problema.

In particolare confrontando tale differenza con l'energia termica si ottiene la condizione:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

dove L sono le dimensioni lineari del sistema.

Esempio 2.3.1. Per dare un'idea degli ordini di grandezza in gioco nel caso di $L \sim 1$ cm e $m \sim 10^{-24}$ g - l'ordine di grandezza della massa dell'atomo di idrogeno - si ha che la temperatura fissata dall'*energy gap* è pari a $\sim 10^{-13}$ K. Se invece si usa la massa dell'elettrone $m \sim 10^{-27}$ g si ottiene una temperatura $\sim 10^{-10}$ K. In entrambi i casi sono limiti facilmente rispettati.

Correzioni al caso classico

Degenerazione di spin C'è un'ulteriore considerazione da fare, legata ai gradi di libertà di *spin*. Nel caso più semplice in assenza di campo (che è quello che si andrà qui a considerare) l'effetto è quello di inserire una degenerazione ulteriore nei livelli energetici:

$$g = 2S + 1$$

per cui lo spazio delle fasi diventa:

$$g \frac{d^3 p d^3 r}{(2\pi\hbar)^3}$$

e anche nella densità di stati compare quindi il fattore g .

In seguito tale fattore sarà considerato $g = 1$ per i bosoni e $g = 2$ per i fermioni, in quanto il caso tipico di applicazione saranno fermioni di spin 1/2 o bosoni a spin nullo.

Equazione di stato Si procede esaminando l'insorgere di effetti quantistici in un gas classico che comincia ad allontanarsi dal regime di idealità. Per fare ciò si espandano al secondo ordine nella condizione di idealità $e^{\mu/k_B T}$ le espressioni trovate per Ω^2 :

$$\begin{aligned} \Omega &\simeq \mp \sum_{\mathbf{q}} \log \left(1 \pm \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu}{k_B T} \right] \right) = -k_B T \sum_{\mathbf{q}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu}{k_B T} \right) \pm \frac{k_B T}{2} \sum_{\mathbf{q}} \exp \left(-2 \frac{(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)}{k_B T} \right) = \\ &= \Omega_{class} \pm \frac{k_B T}{2} \exp \left(\frac{2\mu}{k_B T} \right) \sum_{\mathbf{q}} \exp \left(-\frac{2\varepsilon_{\mathbf{q}}}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

²Il segno superiore si riferisce a Fermi-Dirac, quello inferiore a Bose-Einstein

dove Ω_{class} è la funzione di granpartizione classica, che come detto nella Sezione 2.2 costituisce il prim'ordine della funzione di granpartizione in entrambi i casi quantistici.

Si deve quindi valutare la somma, e in accordo a quanto detto prima lo si fa integrando:

$$\sum_{\mathbf{q}} \exp\left(-\frac{2\varepsilon_{\mathbf{q}}}{k_B T}\right) \simeq \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \rho(2\varepsilon) \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right) d(2\varepsilon)$$

dove si è usato il fatto che $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$, per cui la correzione è:

$$\pm \left(\frac{1}{2}\right)^{5/2} k_B T e^{2\mu/k_B T} \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon$$

mentre il termine dominante è:

$$\Omega_{class} = -k_B T \sum_{\mathbf{q}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu}{k_B T}\right) \simeq -k_B T e^{\mu/k_B T} \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon$$

Si ottiene infine:

$$\Omega \simeq \Omega_{class} \left[1 \mp \frac{e^{\mu/k_B T}}{2^{5/2}} \right]$$

e quindi, considerando che $\Omega = -PV$ e $\Omega_{class} = -Nk_B T$, l'equazione di stato è:

$$PV = Nk_B T \left[1 \mp \frac{e^{\mu/k_B T}}{2^{5/2}} \right]$$

Per interpretare tale correzione si deve considerare il procedimento utilizzato: usando Ω si è considerato l'approccio grancanonico, in cui T, V e μ sono fissati, ma N è libero. Per cui la correzione trovata non è direttamente una correzione alla pressione, ma una correzione a P/N .

Per capire cosa stia succedendo al gas è più facile chiedersi cosa accade alla pressione se T, V e N sono costanti, in modo da trovare esplicitamente la nuova pressione, così da confrontarla col caso classico.

Per raggiungere questo obiettivo è naturale passare per l'energia libera F , dato che sono le sue variabili proprie. Si ha dalla Sezione 1.2.2:

$$(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta F)_{T,V,N}$$

e usando la notazione:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= \Omega_{class} + (\delta\Omega)_{T,V,\mu} \\ F(T, V, N) &= F_{class} + (\delta F)_{T,V,N} \end{aligned}$$

si ha:

$$\delta\Omega = \mp \Omega_{class} \frac{e^{\mu/k_B T}}{2^{5/2}} = \pm Nk_B T \frac{e^{\mu/k_B T}}{2^{5/2}}$$

Per trovare la correzione a F si deve esprimere μ nell'espressione precedente in funzione di T, V, N . Si sostituisce il valore:

$$\mu_{class} = -k_B T \log \frac{V}{N\Lambda^3}$$

in quanto includendo in μ qualunque correzione, già a partire dal prim'ordine, si otterrebbero correzioni di ordine superiore al primo nella pressione.

Si trova quindi per F :

$$F = F_{class} \pm \frac{N^2 k_B T \Lambda^3}{2^{5/2} V}$$

e infine per la pressione:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{class} \pm \frac{N^2 k_B T \Lambda^3}{2^{5/2} V^2} = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 \pm \frac{N\Lambda^3}{2^{5/2} V} \right)$$

Come atteso le correzioni sono piccole nella quantità $\Lambda^3/\rho = N\Lambda^3/V$, che evidenziano come gli effetti quantistici derivino dall'*overlap* del supporto dei pacchetti d'onda delle particelle.

Osservando il segno delle correzioni si nota che:

- per il **gas di Fermi** il *principio di esclusione di Pauli* agisce come una sorta di forza repulsiva, aumentando la pressione del gas rispetto al caso classico;
- per il **gas di Bose** l'assenza di restrizioni agisce come una interazione attrattiva fra le particelle, diminuendo la pressione.

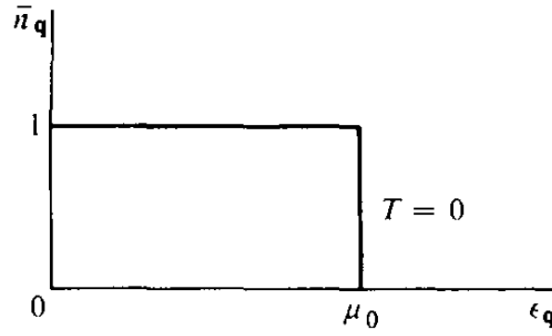


Figura 2.1

2.4 Gas di Fermi molto degenere: elettroni nei metalli

La descrizione del comportamento degli elettroni nei metalli, e quindi delle peculiari proprietà che distinguono i metalli dagli altri elementi, è uno dei grandi successi della teoria del gas di Fermi degenere.

Si esamina quindi cosa succede ai fermioni nel limite opposto a quello classico, cioè il limite di bassa temperatura. Lo stato "asintotico" è relativamente facile da esaminare: si impone $T = 0$, e quindi che il sistema stia nel fondamentale, esattamente.

La struttura del fondamentale a molti corpi è piuttosto semplice: si comincia a riempire gli stati di singola particella a partire dal fondamentale e salendo via via, scegliendo sempre quello a più bassa energia disponibile, fino a esaurimento delle particelle. Per particelle di spin S si deve ricordare di considerare l'ulteriore degenerazione g_s degli stati.

L'impulso relativo allo stato a più alta energia riempito è detto *impulso di Fermi* p_F , e nello spazio degli impulsi di singola particella il fondamentale a molti corpi si struttura come una sfera di raggio p_F al cui interno gli stati sono tutti occupati da g particella ciascuno, e al cui esterno sono vuoti³.

Lo stesso risultato può essere ottenuto esaminando l'espressione per il numero medio di occupazione: quanto $T \rightarrow 0$ allora gli stati in cui $\epsilon_q > \mu$ tendono a un numero medio di occupazione nullo, mentre se $\epsilon_q < \mu$ allora $\bar{n}_q \rightarrow 1$.

La funzione $n_q(\epsilon_q)$ diventa quindi una funzione a gradino (vedi Figura 2.1), in cui il punto di frontiera è $\epsilon_q = \mu_0$, cioè il potenziale chimico a $T = 0$, che è fissato dall'equazione:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_q \frac{1}{\exp[(\epsilon_q - \mu)/k_B T] + 1}$$

Anche in questo caso le somme saranno convertite in integrali, e i livelli energetici saranno considerati un insieme continuo. La giustificazione qui non può più essere data dal confronto con la scala di energia termica, che qui è nulla, ma la scala di energia rilevante qui è proprio quella indotta da μ_0 , ed è rispetto ad essa che i livelli energetici sono finiti, ed è strettamente connesso al fatto che si sta considerando una quantità macroscopica di particelle.

Si ha dunque che l'equazione diventa⁴:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{\rho(\epsilon)}{\exp[(\epsilon_q - \mu)/k_B T] + 1} d\epsilon = \int_0^{\mu_0} \rho(\epsilon) d\epsilon$$

dove si è usato che il numero di occupazione diventa la funzione a gradino al limite.

Invece di integrare la densità di stati si può ottenere N direttamente considerando che è il numero di celle unitarie di spazio delle fasi racchiuso in un volume fisico V e in una sfera di raggio p_F nello spazio degli impulsi, non dimenticando la degenerazione di spin. Si ottiene quindi:

$$N = \frac{gV \frac{4}{3} \pi p_F^3}{(2\pi\hbar)^3}$$

³Invece nello spazio degli impulsi a molti corpi, in cui il gas classico era un guscio sferico di stati, il gas di Fermi collassa "in un singolo punto", dato che lo stato è completamente determinato. In realtà non è esattamente un punto in cui collassa, ma una sovrapposizione quantistica (un singolo punto non sarebbe isotropo, e non ci sono direzioni privilegiate).

⁴ Usando il solito *teorema fisico* che afferma che limiti e integrali commutano. Formalmente non funziona, ma praticamente sì. La giustificazione migliore è che le funzioni per cui fallisce hanno un comportamento particolare, concettualmente allargano infinitamente il loro supporto *efficace* nel passaggio al limite, e sono una classe ristretta.

Da cui si ottiene:

$$\rho_F = 2\pi\hbar \left(\frac{N}{V} \frac{3}{4\pi g} \right)^{1/3}$$

$$\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3}$$

Si nota che contrariamente al caso del gas classico il potenziale chimico μ_0 è qui positivo: infatti non è possibile aggiungere particelle a energia nulla, ma solo a energia $\geq \mu_0$, inoltre non c'è bisogno di fare alcuna correzione per la variazione di entropia, che è nulla prima e dopo l'inserimento.

Il potenziale chimico μ_0 è noto come *energia di Fermi* ε_F . È anche nota la temperatura di Fermi T_F , definita da $k_B T_F = \varepsilon_F$.

Poiché anche nel caso quantistico la densità di stati di singola particella in energia è proporzionale a $\varepsilon^{1/2}$ allora:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon} = \frac{\frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}}{\frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

e di conseguenza l'energia totale:

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3(2\pi\hbar)^2}{10m} \left(\frac{N}{V} \frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} N$$

poiché l'entropia è nulla allora l'energia libera è pari all'energia $E = F$, e dunque per la pressione si ha:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (2.1)$$

Questa pressione finita temperatura nulla è la conseguenza estrema della forza efficace repulsiva tra fermioni che si iniziava a manifestare già in prossimità del limite classico (vedi Sezione 2.3).

Inoltre il risultato trovato conferma la previsione generale, vista nella Sezione 1.3.3, che per un gas perfetto $E = \frac{3}{2} PV$, che dipende solo dalla legge di dispersione e dalla definizione di pressione, mentre ciò che differisce nei due casi è proprio l'energia: per un gas ideale a $T = 0$ l'energia è nulla, e quindi anche la pressione.

Basse temperature Per temperature piccole, ma non nulle, ci si aspetta che il comportamento del gas sia prossimo a quello a $T = 0$, quindi si studierà tale limite in modo perturbativo.

La condizione di basse temperature è che:

$$T \ll T_F$$

Un valore tipico per T_F si può ottenere considerando l'espressione per ε_F e valori tipici per le varie grandezze:

- per la massa delle particelle si considera quella dell'elettrone;
- per la degenerazione di spin si pone $g = 2$, cioè spin 1/2;
- per la densità, che è la densità degli elettroni di conduzione dei metalli, si considera quella del rame, conduttore comune (in ogni caso varia di meno di un ordine di grandezza fra i vari metalli);

Il valore che si ottiene per la temperatura di Fermi è $T_F = 8.5$ K, mentre il punto di fusione del rame è $\sim 10^3$ K, per cui finché il rame è solido gli elettroni soddisfano pienamente il limite di bassa temperatura.

Ciò che accade è che alzando la temperatura da 0 gli elettroni sul guscio esterno acquistano un'energia dell'ordine di $k_B T$, ma quelli in profondità nel *mare di Fermi* non possono fare altrettanto, perché tutti gli stati accessibili tramite eccitazione termica sono già occupati.

Quindi solo gli elettroni sul guscio contribuiscono alle deviazioni rispetto al comportamento a $T = 0$, e sono una frazione piccola del totale, dell'ordine di T/T_F (la palla che costituisce il mare di Fermi nello spazio degli impulsi è tridimensionale, quindi non ci sono comportamenti peculiari causati da sfere di dimensionalità alta).

La forma che assume adesso il numero medio di occupazione è simile alla precedente, ma appare più *smussata* (non ci possono essere discontinuità a temperatura finita), come è mostrato in Figura 2.2. Si noti che la zona interessata ha uno spessore dell'ordine di $k_B T$.

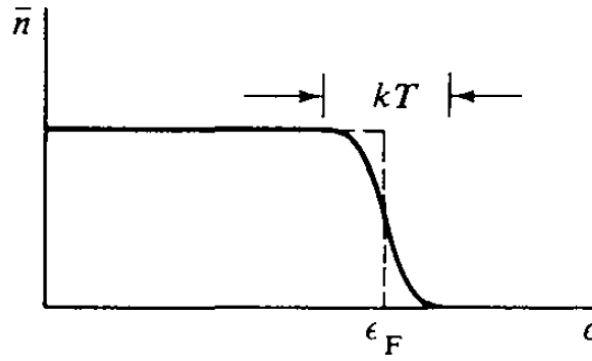


Figura 2.2

Il modello di conduzione precedente all'introduzione dei gas di Fermi era quello di Drude, esso però presentava un problema fondamentale: se gli elettroni costituivano un gas non-interagente anche loro dovevano avere una loro capacità termica, proporzionale al numero di gradi di libertà (per il teorema di equipartizione), e misurandola si è potuto fissare un limite superiore al numero di elettroni in un metallo. Il limite così trovato risultava troppo ridotto: un tale numero di elettroni non erano sufficienti a dare conto delle proprietà di conduzione dei metalli.

Questo dilemma può essere risolto dal modello proposto dal gas di fermioni: tutti gli elettroni contribuiscono alla conduzione elettrica, perché l'effetto del campo è quello di spostare l'intera sfera di Fermi (la perdita di isotropia è giustificata dalla direzione individuata dal campo), mentre la conduzione termica coinvolge solo gli elettroni del guscio, cioè una frazione dell'ordine T/T_F del totale, dando ragione della capacità termica ridotta rispetto al grande numero di particelle.

Ci sono però dei punti da chiarire prima di potere applicare il modello del gas di Fermi alla conduzione:

- il gas che si sta considerando non è ideale, ma è pur sempre perfetto: come può esserlo un gas costituito da particelle cariche? La risposta è che gli elettroni in moto in un metallo sono immersi in una regione di carica positiva costituita dagli ioni (il metallo è globalmente neutro), per cui essi tendono a "schermarsi" con le cariche positive e costituire dei portatori efficaci, che appaiono neutri gli uni agli altri; più avanti si inserirà questo effetto nel modello;
- la stessa distribuzione di Fermi rende più improbabili le collisioni: gli elettroni in profondità nel mare di Fermi non possono collidere, perché il risultato della collisione sarebbe quello di raggiungere un nuovo stato, ma quelli immediatamente attorno sono occupati, e quindi le collisioni sopresse;
- un'ultima obiezione potrebbe essere che non si stanno considerando le collisioni con gli elementi della struttura cristallina del metallo: gli ioni positivi; il motivo per cui vengono trascurate è che gli elettroni non sono elementi localizzati nel metallo, ma gli stati di singola particella costituiti da onde, la cui lunghezza è determinata dall'impulso, ed è molto più grande della spaziatura fra gli atomi per la maggioranza degli stati coinvolti; delle onde così lunghe non possono quindi accorgersi significativamente della struttura granulare del reticolo (questo punto sarà affrontato con maggiore dettaglio nel Capitolo 4, in cui si tratterà dei cristalli).

Si anticipa che legge di dispersione degli elettroni in un metallo in effetti è piuttosto diversa da quella di un gas perfetto. Quest'ultima è:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$$

dove con m^* è indicata la massa efficace dei portatori dovuta alla schermatura discussa al primo punto, ed è un poco maggiore di quella degli elettroni a causa della carica positiva addizionale. La differenza nelle leggi di dispersione è illustrata in

Si studiano ora le proprietà termiche del gas perfetto di Fermi, partendo dalla funzione di granpartizione:

$$\Omega = -k_B T \sum_{\mathbf{q}} \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu}{k_B T} \right) \right] = -k_B T \int_0^\infty \rho(\epsilon) \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T} \right) \right] d\epsilon$$

Che può essere integrata per parti, oppure si può prendere una scorciatoia e considerare che (finché $\epsilon \propto p^2$) $E = -\frac{3}{2}\Omega$, e quindi:

$$\Omega = -\frac{2}{3}E = -\frac{2}{3} \int_0^\infty \rho(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = -\frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}$$

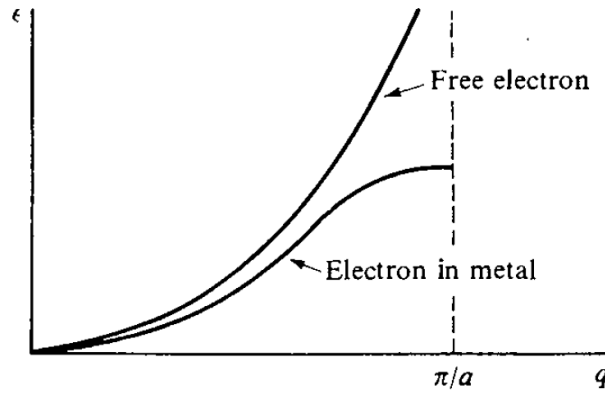


Figura 2.3

Per valutare questa espressione si deve quindi eseguire l'integrale di una funzione che è molto vicina al gradino. Si può quindi trattare il problema perturbativamente e trovare quale sia la correzione δI al valore dell'integrale I_0 a temperatura nulla:

$$I = I_0 + \delta I \quad I_0 = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon$$

$$I = \int_0^\infty f(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} d\epsilon$$

È importante ricordare che la variazione in T è fatta a μ costante, quindi N può cambiare (se si impone il contrario il valore di I_0 dipenderà dalla temperatura, ma si può fare).

Sviluppando quindi I in $T = 0$ si ha:

$$I = I_0 + \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{T=0} T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \right)_{T=0} T^2 + \dots$$

La questione fondamentale qui è a quale ordine si trova il primo termine non nullo (dopo quello all'ordine zero ovviamente), poiché il comportamento termico sarà dominato da esso. Il risultato è che tale termine è quello al second'ordine, mentre il primo si annulla.

Il motivo per cui il termine al prim'ordine è nullo è sostanzialmente che le particelle in più con $\epsilon_q > \mu$, appena sopra tale limite, danno un contributo a Ω quasi uguale a quello dato dalle particelle con ϵ_q appena inferiore a μ , che vengono a mancare rispetto al caso del gradino. La situazione è illustrata in Figura 2.4.

Più in dettaglio si ha che il numero di particelle a una certa energia ϵ è dato da $\rho(\epsilon) \bar{n}(\epsilon)$, e poiché nella zona attorno a μ la densità degli stati $\rho(\epsilon)$ varia relativamente poco l'area tratteggiata in Figura 2.4 corrisponde quasi al numero di particelle che vengono promosse, e quindi il fatto che le due aree si compensino riflette il fatto che il numero di particelle è quasi conservato.

Si passa quindi alla valutazione quantitativa. Sia:

$$z = \frac{\epsilon - \mu}{k_B T}$$

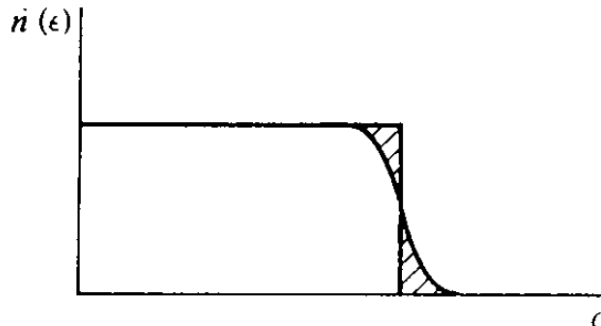


Figura 2.4

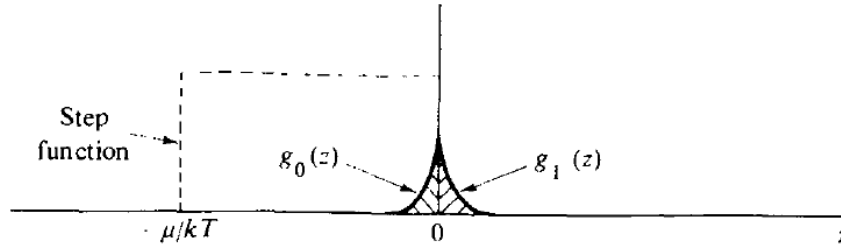


Figura 2.5

Si possono definire due funzioni di z , $g_0(z)$ e $g_1(z)$, che rappresentino le aree tratteggiate, cioè la differenza tra il gradino e il numero medio di occupazione a temperatura finita, e che quindi siano significativamente diverse da 0 solo in un intorno di $z = 0$, come mostrato in Figura 2.5.

Si ottiene quindi:

$$\delta I = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon)[g_1(z) - g_0(z)]d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mu + k_B T z)[g_1(z) - g_0(z)]k_B T dz$$

I limiti di integrazione considerati non introducono un'ulteriore approssimazione perché al di fuori della regione di integrazione precedente il valore delle funzioni g è praticamente nullo ovunque.

Si espande quindi f in $z = 0$ e si sostituisce in δI :

$$f(\mu + k_B T z) = f(\mu) + k_B T z \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots = f(\mu) + k_B T z f'(\mu) + \dots$$

$$\delta I = k_B T f(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} [g_1(z) - g_0(z)]dz + (k_B T)^2 f'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} z [g_1(z) - g_0(z)]dz$$

il primo termine è quindi effettivamente proporzionale alla differenza di aree. Inoltre, se il primo termine si annulla sarà perché la funzione è approssimativamente dispari, e quindi si annulleranno tutti i termini di ordine dispari. D'altro canto il secondo termine non può annullarsi perché è sempre positivo.

Si esaminano quindi le funzioni g :

$$g_1(z) = \frac{1}{e^z + 1} \quad (z \geq 0)$$

$$g_0(z) = 1 - \frac{1}{e^z + 1} = \frac{e^z}{e^z + 1} = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (z < 0)$$

ottenute considerando che g_1 coincide sostanzialmente con \bar{n} e g_0 con $1 - \bar{n}$, per entrambi sul loro supporto.

Da queste espressioni si ottiene quindi:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [g_1(z) - g_0(z)]dz = \int_0^{\infty} g_1(z)dz - \int_{-\infty}^0 g_0(z)dz = \int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z + 1} - \int_{-\infty}^0 \frac{dz}{1 + e^{-z}} =$$

$$= \dots + \int_{+\infty}^0 \frac{dz}{1 + e^z} = \dots - \int_0^{\infty} \frac{dz}{1 + e^z} = 0$$

mentre per il secondo termine:

$$\int_{-\infty}^{\infty} z [g_1(z) - g_0(z)]dz = 2 \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

La formula per l'espansione di I al quart'ordine⁵ è:

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} f'(\mu)(k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{360} f'''(\mu)(k_B T)^4 + \dots$$

e infine per la funzione di granpartizione:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} \mu^{1/2} (k_B T)^2 \right]$$

⁵Qui abbiamo motivato, ed è sufficiente, il secondo

Da quest'ultima è possibile ricavare il numero di particelle:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} = - \frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \left[\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{(k_B T)^2}{\mu^{1/2}} \right]$$

e dall'espressione del numero di particelle a temperatura nulla N_0 si ha che:

$$N_0 = \frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2} \mu^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$N = N_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

Questo è il risultato trovato considerando il caso grancanonico, in cui μ è fisso e il numero totale di particelle N può cambiare attingendo alla riserva. Si può invece considerare N fisso e μ variabile, che è una situazione che si presenta frequentemente, specialmente in ambito sperimentale (ma non necessariamente, il campione ad esempio potrebbe essere parte di un circuito elettrico).

Il numero delle particelle sarà quindi:

$$N = N_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2}$$

poiché $N_0 \propto \mu^{3/2}$, in modo da riprodurre il risultato precedente. Imponendo quindi $N = N_0$ si trova μ_0 :

$$\mu \simeq \frac{\mu_0}{\left[1 + \pi^2/8 (k_B T/\mu_0)^2 \right]^{2/3}} \simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

in cui nella prima uguaglianza si è posto $\mu = \mu_0$ nel membro di destra, per limitarsi all'approssimazione al primo ordine non nullo, mentre nella seconda uguaglianza si sviluppato il denominatore.

Era prevedibile, ma non ovvio, che il potenziale chimico: ad alte temperature si recupera il limite classico, per cui μ deve diventare negativo e grande con l'alzarsi della temperatura.

A partire dalla funzione di granpartizione si può anche ricavare l'entropia:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\pi^2}{3} \mu^{1/2} k_B^2 T$$

che è la funzione $S(T, V, \mu)$, piuttosto che $S(T, V, N)$; ma si sa che una variazione di μ con N costante è dell'ordine T^3 , quindi trascurabile rispetto alle altre.

Si può quindi scrivere:

$$S = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

e quindi ottenere la capacità termica a volume costante:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

in accordo a quanto affermato precedentemente sul fatto che per i fenomeni termici sono rilevanti solo gli elettroni del guscio, con una frazione tipica data da T/T_F

Si trova che il risultato sperimentale è in accordo con l'andamento lineare, ma differisce nelle costanti, infatti:

$$\frac{C_V}{N k_B T} = 0.8 \times 10^{-4} \quad (\text{experimental})$$

$$\frac{C_V}{N k_B T} = 0.6 \times 10^{-4} \quad (\text{predicted})$$

Questa differenza può essere colmata in base alla considerazione fatta all'inizio della sezione sulla massa efficace dovuta alla schermatura, infatti $C_V \propto T_F^{-1} \propto m$ per cui una massa $m^* \simeq 1.3m$ da ragione del valore leggermente più alto ottenuto sperimentalmente.

Nella discussione fatta ci sono alcuni punti che sono stati trascurati:

- i cristalli non sono isotropi, per cui il mare di Fermi anziché avere la forma di una sfera nello spazio degli impulsi a forme più complesse, e l'impulso di Fermi può dipendere in generale dalla direzione lungo cui lo si valuta;
- gli elettroni non interagiscono con gli atomi del cristallo nelle loro posizioni di equilibrio, ma possono interagire con le impurità del cristallo e con il moto di eccitazioni termica del reticolo (i fononi).

Inoltre potrebbe essere naturale essere scettici riguardo al ruolo della massa efficace, in particolare essa appare come un parametro libero che viene fissato ad hoc per rendere la teoria in accordo con la realtà sperimentale. Si è però provato che non è esattamente così: studiando il moto degli elettroni in un cristallo sotto l'azione di un campo magnetico si è riusciti a determinare che gli elettroni si comportano, per distanze dell'ordine del libero cammino medio, come particelle cariche in un ciclotrone, con una frequenza:

$$\omega_c = \frac{eH}{m^*c}$$

in questo modo si è misurato in modo indipendente il valore di m^* .

Il valore trovato in questo modo dipende dalla direzione, a causa proprio dell'anisotropia dei cristalli, ma una volta opportunamente mediato esso è in ottimo accordo con i dati ottenuti dallo studio delle capacità termiche.

2.5 Gas di Bose molto degenere: condensati di Bose-Einstein

Le equazioni trovate nella Sezione 2.2 per il gas di Bose sono estremamente simili in forma a quelle relative al gas di Fermi. I risultati a cui conducono sono però completamente differenti.

Si inizia studiando il numero di particelle in un gas di Bose, dato da:

$$N = \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\exp[(\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] - 1}$$

e considerando che a temperatura finita la spaziatura tra i livelli è piccola in confronto all'energia termica (le grandezze che vanno confrontate sono la lunghezza d'onda termica con le dimensioni lineari del sistema) si può immediatamente convertire in un integrale:

$$N = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1}$$

Inoltre nel caso del gas di Bose il potenziale chimico è strettamente negativo (al contrario nel caso dei fermioni era positivo).

Si consideri ora la situazione di un gas in un contenitore a V fissato e in contatto con un bagno termico, che quindi fissa T . Si consideri che il sistema non si è in grado di scambiare particelle con una riserva, e quindi N è fissato, ma con la possibilità di aggiungere particelle dall'esterno (trovando nuovi stati di equilibrio di volta in volta).

L'unica variabile libera nell'equazione scritta per N è μ , e $N(\mu)$ è una funzione crescente. Poiché μ deve rimanere negativo è lecito chiedersi se esistono valori finiti di N per cui il potenziale chimico raggiunge il suo limite. Si impone quindi $\mu = 0$ e si calcola il numero totale di particelle:

$$N = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} \simeq 2.31 \simeq \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2.612$$

ottenendo quindi una densità critica di particelle, o una temperatura critica (se si immagina di abbassare la temperatura a densità costante):

$$\left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{2.612}{\Lambda^3}$$

$$T_c = \frac{1}{2.31 m k_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{((2\pi\hbar)^2)}{(4\pi\sqrt{2})^{2/3}}$$

La presenza di una densità critica, espressa direttamente come funzione di Λ , rende conto del fatto che le particelle non possono più essere localizzate senza sovrapporsi quantisticamente.

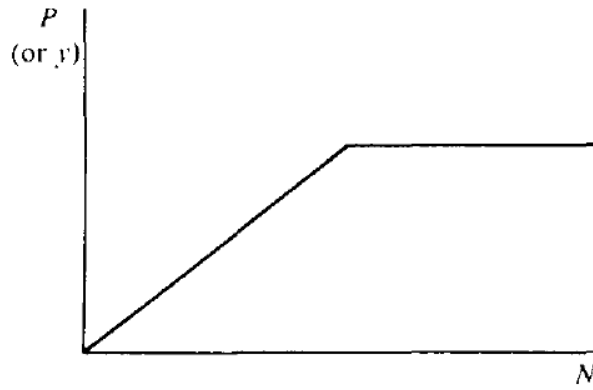


Figura 2.6

Il problema è quindi il seguente: non ci sono ragioni evidenti per cui il sistema non possa contenere ulteriori particelle oltre la densità critica, a T e V fissati, ma poiché il potenziale chimico non può più crescere il conteggio rimane fisso al valore trovato per $\mu = 0$.

La soluzione può essere compresa per analogia con un problema noto: in un gas ideale (ad esempio azoto N_2 , a una temperatura di 60 K, appena sopra al punto triplo) $N = (V/k_B T)P$, per cui a V e T fissati la pressione dovrebbe essere direttamente proporzionale al numero di particelle, ma sperimentalmente anche aumentando N a un certo punto la pressione si assesta su un valore costante: il gas sta subendo una transizione di fase, e la curva si assesta sulla pressione di vapore e le nuove particelle sono bilanciate da quelle che passano alla fase liquida. In Figura 2.6 si riporta il comportamento descritto.

Si ottiene una figura analoga se si riporta su un grafico il caso del gas di Bose, mantenendo in ascissa N e ponendo in ordinata:

$$y = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1}$$

La domanda diventa quindi: perché il conteggio delle particelle sta perdendo traccia di alcune di esse? Si riesamina quindi il procedimento adottato.

- Potrebbe essere a causa dell'approssimazione fatta integrando sugli stati, anziché sommare; essa è giustificata se il sistema soddisfa:

$$k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

Si sostituisce quindi la temperatura critica T_c , e poiché $L^2 = V^{2/3}$ il risultato dipende solo dal numero di particelle:

$$N^{2/3} \gg \frac{2.31(4\pi\sqrt{2})^{2/3}}{2}$$

ma il secondo membro è una costante dell'ordine dell'unità, perciò per qualunque numero macroscopico di particelle l'approssimazione è ben verificata.

- Potrebbe essere dovuto della densità di stati (e lo è); nel ricavare la densità di stati si è considerata una particella libera nel vuoto, ma questa è solo un'approssimazione se il volume in cui è confinata è finito.

Gli stati quindi non sono realmente stati del continuo, ma discreti, per cui la densità di stati dovrebbe prevedere la presenza di uno stato anche a energia nulla⁶, cioè il fondamentale.

Questo non ha creato problemi nel gas ideale e in quello di fermi: nel primo il numero di occupazione di ogni stato è piccolo per ipotesi, e nel secondo è $\leq g$ (la degenerazione di spin), per cui trascurare uno stato non può portare a effetti statisticamente rilevanti.

Per il gas di Bose invece:

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} \quad \Rightarrow \quad \bar{n}_0 \simeq -\frac{k_B T}{\mu} \quad (\mu \rightarrow 0)$$

perciò quando il potenziale chimico si annulla il numero di particelle nel fondamentale diventa macroscopico, e si può identificare proprio con il fondamentale la nuova fase in equilibrio con il gas di Bose, ritrovando le particelle mancanti nel conteggio.

Tale fase è detta *condensato di Bose-Einstein*.

⁶quasi in realtà, ma tende a 0 con le dimensioni del sistema

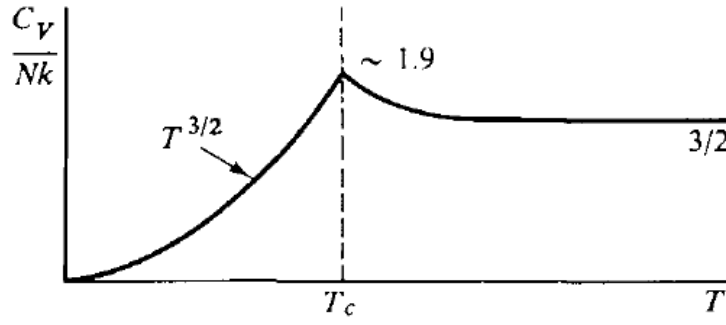


Figura 2.7

Proprietà del condensato di Bose-Einstein

Le particelle che non sono nel fondamentale sono tutte correttamente incluse nel conteggio fatto per N . Chiameremo ora questo numero N^* , per distinguerlo dal numero complessivo di particelle del sistema, che sarà sempre N . Si ha quindi:

$$N^* = \int_0^\infty \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

mentre per le particelle nel fondamentale si ha:

$$N_0 = N - N^* = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

L'energia del gas è tutta nelle particelle N^* , essendo le altre nel fondamentale, e quindi a energia nulla.

$$E = \int_0^\infty \frac{\epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} = \frac{4\pi V g \sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^3} (mk_B T)^{3/2} k_B T \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}$$

Nota (Integrali notevoli). Tutti gli integrali nella forma in cui è posto quello nell'espressione precedente possono essere valutati per mezzo di *funzioni speciali*:

$$\int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x - 1} = \Gamma(n+1) \zeta(n+1)$$

dove $\Gamma(\cdot)$ è la funzione *gamma di Eulero* e $\zeta(\cdot)$ è la funzione *zeta di Riemann*.

Nel caso in esame si ha:

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \cdot 1.341$$

per cui l'energia è:

$$E = 0.770 k_B T N^* = 0.770 k_B T N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

perciò la dipendenza dalla temperatura dell'energia è $E \propto T^{5/2}$. Conseguentemente la capacità termica è:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = 1.9 k_B N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1.9 N^* k_B$$

e quindi dal punto di vista della capacità termica il comportamento della parte eccitata non è molto diverso da quello del gas ideale, in cui $C_V = 1.5 N k_B$.

Si riporta il grafico della capacità termica in funzione della temperatura, in esso sono chiari i seguenti andamenti:

- per temperature inferiori alla temperatura critica la capacità termica per singola particella va come $T^{3/2}$, cioè è proporzionale alla frazione di particelle non condensate;
- per temperature molto maggiori della temperatura critica la capacità termica per singola particella tende ad assestarsi su un valore costante, cioè $1.5 k_B$, il valore del gas ideale;
- per temperature maggiori alla temperatura critica, avvicinandosi ad essa, il comportamento del gas si fa meno ideale, e inizia ad agire la forza efficace tra bosoni, per cui la capacità termica sale leggermente oltre il suo valore ideale a causa di tali interazioni efficaci, fino al valore di $1.9 k_B$.

2.5.1 Tecniche di realizzazione sperimentale di un condensato di Bose-Einstein

2.5.2 Approfondimenti sui condensati

Ci sono due ulteriori argomenti elementari d'interesse legati alla condensazione di Bose:

- lo studio e la classificazione della transizione di fase;
- la condensazione nello spazio fisico.

Il primo punto è connesso ad alcuni aspetti della teoria generale sulle transizioni di fase, cioè l'ordine della transizione: la condensazione è effettivamente una transizione del primo ordine, con un calore latente associato, anche se da quanto discusso non appare (la capacità termica è continua, e quindi a maggior ragione lo è l'entropia, ma si è studiato tutto a volume costante, mentre per caratterizzare adeguatamente la transizione di fase è necessario imporre che sia la pressione ad essere costante).

Il secondo punto riguarda il tipo di condensazione: il fondamentale è un autostato dell'impulso, quindi infinitamente delocalizzato sul volume disponibile. Eppure risulta che a pressione P e temperatura T costanti si può portare il *vapore di Bose* (la porta non condensata in coesistenza) a passare tutto nella fase condensata mediante compressione, e il processo termina quando tutte le particelle del vapore finiscono nel condensato, e questo avviene a $V = 0$.

Per questo si può affermare che la condensazione avvenga anche nello spazio fisico.

Nota (Lecture consigliate). Per approfondire questi due argomenti si consiglia di leggere il *Goodstein*, in particolare le pagine dalla 132 alla 139.

2.6 Elettroni

Si raccolgono in questa sezione diversi argomenti che riguardano in particolare l'applicazione dei concetti statistici esposti nel Capitolo 1 e quelli riguardanti i fermioni in questo.

2.6.1 Conduzione nei metalli

Il trasporto di corrente elettrica da parte degli elettroni in un metallo, sotto l'azione di un campo esterno, è dovuto all'azione simultanea dell'accelerazione prodotta dal campo e dalla perdita di energia e quantità di moto nelle collisioni con le impurità.

Modello di Drude

Sotto l'azione del campo esterno E gli elettroni subiscono un'accelerazione $a = eE/m$ in direzione opposta al campo, con e e m rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone.

In assenza di campo gli elettroni si muovono termicamente, per cui la media della distribuzione delle velocità è nulla $\langle v_0 \rangle = 0$. Si ha quindi che in presenza di campo:

$$\langle \Delta v \rangle = \langle v \rangle \quad \text{con } \Delta v = v - v_0$$

si ha quindi per la corrente:

$$J = ne \langle v \rangle = ne \langle \Delta v \rangle$$

con n la densità di elettroni.

Introducendo una termine di attrito⁷ si ottiene l'equazione:

$$\frac{d \langle \Delta v \rangle}{dt} = e \frac{E}{m} - \frac{\langle \Delta v \rangle}{\tau_c}$$

dove si è introdotto un tempo caratteristico τ_c . L'equazione precedente ha uno stato stazionario:

$$\langle \Delta v \rangle = \frac{e \tau_c}{m} E$$

per cui la corrente e la conducibilità risultanti sono:

$$J = e^2 n \frac{E \tau_c}{m} \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{J}{E} = \frac{ne^2 \tau_c}{m}$$

⁷Esso condurrà a un'evoluzione esponenziale verso l'equilibrio, che si può giustificare sulla base della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

Modello di Drude quantistico

Il modo corretto di tenere conto della distribuzione di Fermi-Dirac è quello esposto nella sezione seguente, basato sull'equazione del trasporto di Boltzmann. Si può però ottenere un risultato quantitativamente corretto a partire da delle considerazioni sul gas di Fermi, che in parte sono già state esaminate nella Sezione 2.4.

Gli elettroni che contribuiscono alla conduzione sono solo quelli del guscio esterno del mare di Fermi, la cui velocità è data da:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \mu \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2\mu}{m}}$$

dove μ è il potenziale chimico.

Il numero di elettroni che contribuiscono è dato dalla densità di stati in energia:

$$\rho(\epsilon)\Delta\epsilon = \frac{3n}{2\mu^{3/2}}\sqrt{\epsilon}\Delta\epsilon$$

con ϵ l'energia degli elettroni di conduzione, e quindi $\epsilon = \mu$. L'intervallo di energia degli elettroni coinvolti è invece determinato dall'energia messa a disposizione dal campo per il singolo elettrone:

$$\Delta\epsilon = eEl = eEv\tau_c$$

dove l è il *libero cammino medio*, cioè si sta considerando come energia disponibile la differenza di potenziale che può accelerare un elettrone senza che esso collida.

Si ottiene quindi per corrente e conducibilità:

$$J = e\rho(\mu)v\Delta\epsilon = e\frac{3n}{2\mu^{3/2}}\sqrt{\mu}eEv^2\tau_c = \frac{3ne^2\tau_c}{m}E$$

$$\sigma = \frac{3ne^2\tau_c}{m}$$

Il risultato ottenuto è qualitativamente equivalente a quello del modello classico, ciò che differisce sostanzialmente è l'interpretazione. Nel caso classico tutti gli elettroni contribuiscono alla conduzione, da cui il fattore n nella conducibilità. Nel caso quantistico solo gli elettroni del guscio conducono, ma il fattore n compare lo stesso: esso è dovuto all'energia dei fermioni del guscio, cioè a quanto è profondo il mare di Fermi, e quindi è determinata da n .

Equazione del trasporto di Boltzmann

Si analizza ora il fenomeno della conduzione esaminando l'evoluzione della distribuzione nello spazio delle fasi.

Si considera come spazio delle fasi di singola particella d^3rd^3v , in cui si è scritta la velocità delle particelle anziché gli impulsi, ma in assenza di campo magnetico (o in generale di interazioni che coinvolgano la velocità delle particelle, oltre alle posizioni) questo è del tutto equivalente; infatti impulsi e velocità sono proporzionali attraverso la massa delle particelle, che qui è pure la stessa per tutti i componenti del sistema.

Sia quindi $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ il numero di particelle contenute del volumetto di spazio delle fasi di singola particella al tempo t (cioè la densità di probabilità nello spazio delle fasi di singola particella).⁸

Dal teorema di Liouville si ha:

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$$

per descrivere i processi dissipativi si deve però includere un termine di perdita nell'evoluzione da t a $t + dt$, esso sarà dovuto alle collisioni. L'equazione diventa quindi:

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

e si ottiene, dividendo per dt :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla_r f + \mathbf{a}\nabla_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

quest'ultima è detta *equazione del trasporto di Boltzmann*.

L'ipotesi più semplice per le collisioni è supporre un andamento smorzato:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau_c}$$

f_0 rappresenta la distribuzione delle particelle nello spazio delle fasi all'equilibrio.

⁸Per l'esattezza si indica la densità di probabilità di occupazione con $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$, mentre il numero delle particelle sarà fgd^3rd^3v , dove g è il numero complessivo di celle dello spazio delle fasi a disposizione delle particelle.

Esempio 2.6.1 (Sistema isolato). Nel caso in cui i gradienti nell'equazione del trasporto di Boltzmann, prodotti dagli agenti esterni⁹, siano nulli, e quindi f sia uniforme, l'equazione diventa:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau_c}$$

e la soluzione è:

$$(f - f_0)(t) = -(f - f_0)e^{-\frac{t}{\tau_c}}$$

cioè evolve esponenzialmente verso lo stato di equilibrio (anche quest'ultimo dovrà essere a gradienti nulli, altrimenti compariranno nell'equazione subito dopo l'istante iniziale).

Il termine τ_c , che descrive il tempo caratteristico introdotto dalle collisioni, può essere modificato dall'azione di campi esterni. Tuttavia la forma del termine collisionale è giustificato dalla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, quindi, in linea con l'approccio perturbativo, si trascurerà la possibile dipendenza di τ_c dagli agenti esterni.

Trasporto di carica Si applica un campo elettrico esterno E , e si cerca lo stato stazionario $\partial f / \partial t = 0$, che però non rappresenta lo stato di equilibrio termodinamico, che è sempre f_0 .

Per lo stato stazionario l'equazione di Boltzmann sarà:

$$\mathbf{v} \nabla_r f + \mathbf{a} \nabla_v f = -\frac{f - f_0}{\tau_c}$$

Si supponga inoltre che il campo elettrico sia diretto lungo l'asse \mathbf{x} , perciò nell'equazione il contributo delle altre direzioni sarà nullo.

Si ottiene quindi:

$$f = f_0 - \tau_c (\mathbf{v} \nabla_r f + \mathbf{a} \nabla_v f) \simeq f_0 - \tau_c (\mathbf{v} \nabla_r f_0 + \mathbf{a} \nabla_v f_0)$$

dove si è approssimato f con f_0 nel secondo membro, in accordo con il calcolo dell'ordine perturbativo più basso.

Per elettroni nella distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial x} &= \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial f_0}{\partial v_x} &= \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_x} = m v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \end{aligned}$$

nel caso della conduzione elettrica si porrà però nullo il gradiente di temperatura $\partial T / \partial x = 0$, e ci si limita a esaminare il comportamento di un elemento di volume dentro il quale $\partial N / \partial x = 0$ (da cui si deduce $\partial \mu / \partial x = 0$).

Imponendo infine che l'accelerazione sia $a = eE/m$, cioè quella determinata dal campo elettrico, si ottiene:

$$f \simeq f_0 - \tau_c \frac{eE}{m} m v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

All'ordine più basso, per il caso realistico di temperature basse rispetto a quella di Fermi (vedi Sezione 2.4), si ha:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \mu_0)$$

dove è stato posto $\mu = \mu_0$, cioè il potenziale chimico a temperatura nulla, coerentemente con l'approssimazione fissata. Inoltre per la conduzione elettrica la densità di corrente nella direzione dell'asse x è definita come:

$$J_x = \int e v_x \rho(\mathbf{v}) d^3 v$$

dove $\rho(\mathbf{v})$ è la densità di stati nelle velocità, calcolata in assenza di campo elettrico (infatti il contributo dato dagli agenti esterni opera sull'occupazione degli stati f , e non sulla densità ρ).

Si ottiene quindi:

$$J_x = \int e v_x f_0 \rho(\mathbf{v}) d^3 v - e^2 E \int \tau_c v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \rho(\mathbf{v}) d^3 v$$

⁹Citazione dall'*Arimondo*, pag.88; questa frase mi sembra inutile e falsa.

in cui il primo integrale si annulla poiché l'integrando è dispari in v_x (non dipendendo dai campi esterni la funzione $\rho(\mathbf{v})$ non può che essere pari), mentre il secondo termine è:

$$J_x = e^2 E \int \tau_c v_x^2 \delta(\varepsilon - \mu_0) \rho(\mathbf{v}) d^3 v$$

Utilizzando coordinate polari si ha:

$$\begin{aligned} v_x &= v \cos \theta \\ v_x^2 &= v^2 \cos^2 \theta = \frac{2\varepsilon}{m} \cos^2 \theta \\ \rho(\mathbf{v}) d^3 v &= \rho(\varepsilon) d\varepsilon \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned} J_x &= e^2 E \frac{2}{m} \int_0^\infty \tau_c \delta(\varepsilon - \mu_0) \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos^2 \theta d \cos \theta d \sin \theta = \\ &= e^2 E \frac{2}{m} \frac{3n}{2\mu_0^{3/2}} \int_0^\infty \tau_c \delta(\varepsilon - \mu_0) \frac{1}{3} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{e^2 E}{m} n \tau_{c,F} \end{aligned}$$

dove si è indicato con $\tau_{c,F}$ il tempo di collisione per elettroni al livello di Fermi. Si trova infine una conduttività elettrica pari a:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau_{c,F}$$

che è identica a quanto trovato nel caso classico, come preannunciato, ma l'interpretazione è quella data relativamente al *modello di Drude quantistico* nella sezione precedente.

2.6.2 Elettroni in un campo magnetico

Modello classico

Si supponga di avere un sistema di particelle non interagenti fra loro, ma interagenti con un campo magnetico esterno \mathbf{B} attraverso i loro momenti magnetici $\boldsymbol{\mu}$, uguali fra loro in modulo e costanti (sempre in modulo). Si supponga inoltre che tali momenti magnetici possano assumere solo due configurazioni, parallela e antiparallela, per cui si ha per l'energia:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B} = \mp \mu B$$

Questo sistema è noto come *modello di Ising classico*.

In seguito le particelle con momento magnetico parallelo al campo magnetico saranno indicate con \uparrow , mentre quelle con momento antiparallelo con \downarrow .

Il numero di particelle nei due stati è dato dalla distribuzione di Boltzmann (approccio canonico) ed è:

$$\begin{aligned} N_\downarrow &= \frac{N}{Z_1} e^{\frac{\mu B}{k_B T}} \\ N_\uparrow &= \frac{N}{Z_1} e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} \end{aligned}$$

con la funzione di partizione Z_1 data da:

$$Z_1 = e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{\frac{\mu B}{k_B T}} = 2 \cosh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

Se si considera il limite per alte temperature $\mu B \ll k_B T$, sviluppando le varie quantità al prim'ordine:

$$\begin{aligned} Z &\simeq 2 \\ N_\downarrow &\simeq \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad N_\uparrow \simeq \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu B}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

e quindi il momento magnetico totale risulta:

$$M = \mu N_\downarrow - \mu N_\uparrow = N \frac{\mu^2 B}{k_B T}$$

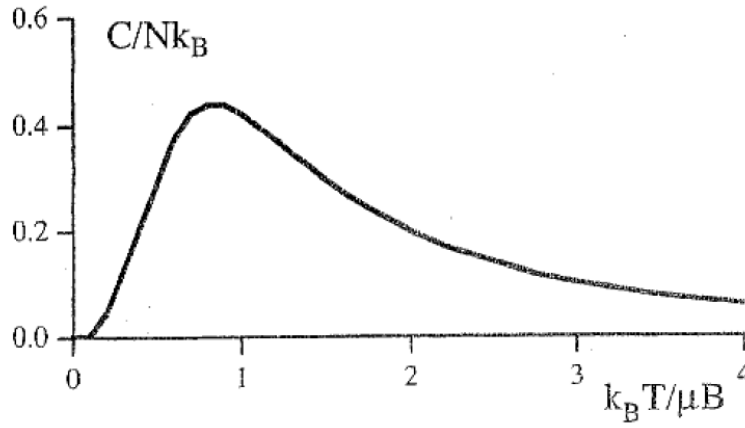


Figura 2.8

e quindi il sistema risulta paramagnetico. Tale comportamento è detto *paramagnetismo di Curie*.

Anche senza imporre l'approssimazione precedente si può trovare un risultato in forma chiusa:

$$U = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu B = \mu B N \tanh\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) = -MB$$

e per la capacità termica:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,P} = N \frac{\mu^2 B^2}{k_B T^2} \left[\cosh\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right]^{-2}$$

che ha i seguenti limiti:

$$C_P \simeq Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \frac{4}{\exp\left(\frac{2\mu B}{k_B T}\right)} \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0)$$

$$C_P \simeq Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow \infty)$$

La funzione C_P tende a 0 sia per $T \rightarrow 0$ che per $T \rightarrow \infty$. Nel primo caso perché il sistema ha un *gap* finito di energia tra il fondamentale e il primo eccitato (si veda il Capitolo 4) e quindi i gradi di libertà sono "congelati" a bassa temperatura: non c'è abbastanza energia termica per accedere all'eccitazione unitaria. Nel secondo caso pure la capacità termica si annulla, ma accade perché il sistema è completamente *randomizzato*, per cui le popolazioni nei due stati sono già uguali, e un ulteriore aumento della temperatura non porta a una sostanziale variazione delle popolazioni, e quindi dell'energia.

Il massimo della funzione si ha per $\mu B / k_B T \simeq 1.2$.

Entropia L'entropia può essere calcolata a partire dalla funzione di partizione:

$$S = \frac{E - F}{T} = Nk_B \log Z_1 + Nk_B T \frac{d \log Z_1}{dT} = Nk_B \log 2 + Nk_B \log \cosh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

che ha i seguenti limiti:

$$S \simeq Nk_B \log 2 \quad (T \rightarrow \infty)$$

$$S = Nk_B \log 2 + Nk_B \log \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{2} - Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}} \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0)$$

In accordo con il terzo principio l'entropia si annulla per $T \rightarrow 0$, mentre per $T \rightarrow \infty$ il sistema evolve in uno stato con massima entropia, in cui tutte le 2^N configurazioni totali sono equiprobabili e l'entropia quindi vale:

$$S = k_B \log 2^N = Nk_B \log 2$$

La funzione entropia è mostrata in Figura 2.9.

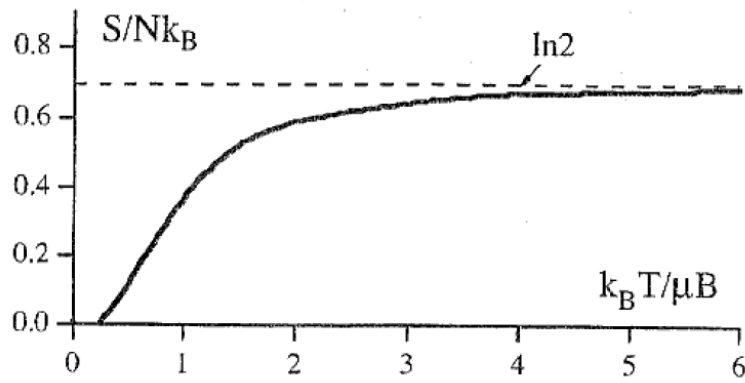


Figura 2.9

Demagnetizzazione adiabatica Nella *demagnetizzazione adiabatica* si utilizza questa variazione dell'entropia per raffreddare un campione a temperature molto basse.

Si applicano in sequenza due trasformazioni:

isoterma Partendo da un campo B_1 si aumenta il campo magnetico fino al valore B_2 , tenendo il sistema a contatto con un bagno termico, in modo che la temperatura sia fissata. In tal modo si genera una diminuzione dell'entropia del sistema.

adiabatica Si isola il sistema dal bagno, e quindi esso non scambia calore e mantiene costante la propria entropia. Si riporta quindi il campo magnetico al valore iniziale B_1 .

il processo è mostrato in Figura 2.10.

Applicando le equazioni trovate si ottiene:

$$T_f = \frac{B_1}{B_2} T_i$$

dove T_f, T_i sono la temperatura iniziale e finale.

Se il campo magnetico B_1 si annullasse allora anche la temperatura finale tenderebbe a 0. Questo però non è realizzabile, infatti è da considerare il campo residuo prodotto dagli altri atomi, che in assenza di campo esterno diventa dominante e pone un limite al minimo raggiungibile per B_1 .

Questo metodo si applica al raffreddamento degli elettroni in un solido, e partendo da temperature $\sim 1\text{K}$ si arriva fino a $\sim 1 - 10\text{mK}$. Se il metodo è applicato al raffreddamento di nuclei, che interagiscono più debolmente, si possono raggiungere anche temperature molto più basse: partendo da $\sim 10\text{mK}$ si arriva fino a $\sim 10^{-6}\text{K}$.

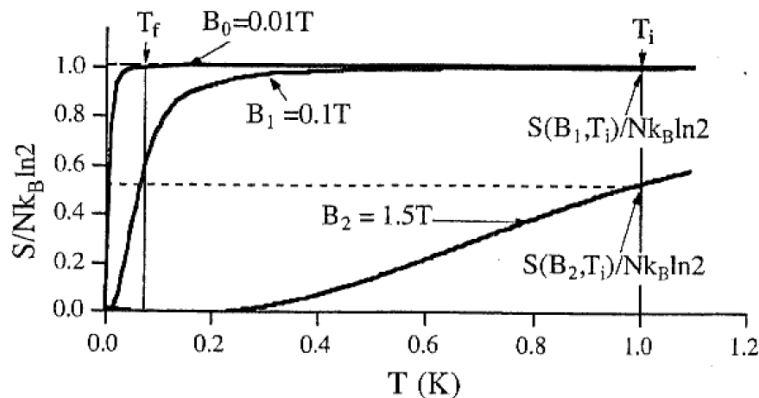


Figura 2.10

Gas di Fermi

Per calcolare la magnetizzazione nel caso di un gas di fermioni si può applicare il ragionamento semplicistico degli elettroni al livello di Fermi, affermando che in presenza di un campo magnetico debole (rispetto alla scala dell'energia di Fermi $\mu B \ll \epsilon_F$) gli unici elettroni in grado di cambiare stato siano quelli vicino a tale livello.

Si applica quindi il risultato classico a questi elettroni ottenendo:

$$M = \left(N \frac{\mu^2 B}{k_B T} \right) \frac{k_B T}{\mu_{0,F}} = N \frac{\mu^2}{\mu_{0,F}} B$$

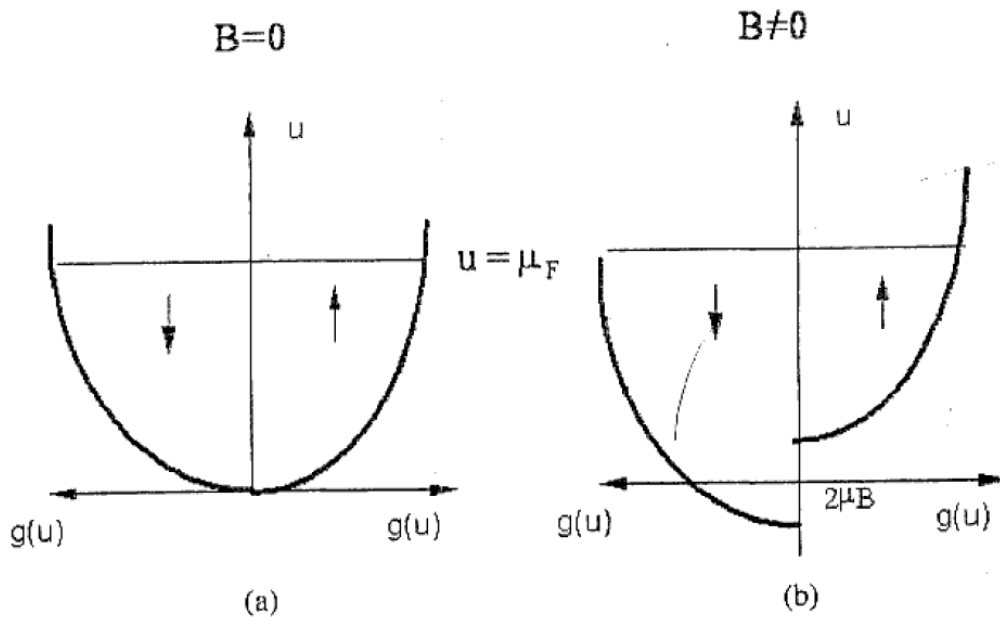


Figura 2.11

con $\mu_{0,F}$ il potenziale chimico dei fermioni a temperatura nulla.

Da questa espressione risulta quindi che la suscettività magnetica $\chi = M/B$ di un metallo è indipendente dalla temperatura e più piccola di un fattore $k_B T / \mu_{0,F}$ rispetto al caso classico. Ambedue risultati in accordo con le osservazioni sperimentali.

Si può ottenere un risultato più accurato considerando separatamente le occupazioni degli stati con le due possibili orientazioni di spin (e quindi momento magnetico). A $T = 0, B = 0$ lo spin agisce solo come un'ulteriore degenerazione, e gli stati sono simmetricamente pieni rispetto all'orientazione, mentre se il campo magnetico è $B \neq 0$ l'effetto è quello di sommare un'energia μB a tutti gli stati in una configurazione, e sottrarla nell'altra. Quanto descritto è mostrato in Figura 2.11 (la quantità $g(u)$ indicata in figura è la densità di stati, che solitamente è stata indicata con $\rho(\epsilon)$ in queste dispense).

A bassa temperatura i fermioni riempiono prima i livelli a più bassa energia, per cui la magnetizzazione si potrebbe determinare integrando il numero di elettroni paralleli (quelli che si trovano a energia più bassa dopo l'accensione del campo) in più rispetto a quelli antiparalleli, e moltiplicando per il momento magnetico. Supponendo che al livello raggiunto dagli elettroni, cioè l'energia di Fermi μ_F , la funzione $\rho(\epsilon)$ sia approssimativamente costante per variazioni dell'ordine di μB , si può stimare l'integrale con un rettangolo, la cui base è $2\mu B$ e l'altezza è pari alla densità di stati $\rho(\epsilon)/2$ ¹⁰:

$$\Delta N = 2\mu B \frac{1}{2} \rho(\mu_F) = \frac{3N}{2} \frac{\mu B}{\mu_F}$$

per cui la magnetizzazione risulta:

$$M = \mu \Delta N = \frac{3N}{2} \frac{\mu^2 B}{\mu_F}$$

e la suscettività:

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{3N}{2} \frac{\mu^2}{\mu_F}$$

2.6.3 Emissione di elettroni da un metallo

Per studiare l'emissione degli elettroni da parte di un metallo, sia per eccitazione termica che sotto l'effetto di uno stimolo esterno, si considera che essi all'interno del metallo siano in una buca di potenziale, e si trovino a energia $-W$, mentre per un elettrone sulla superficie del metallo l'energia potenziale è nulla.

Gli elettroni quindi per fuggire dal metallo devono superare una barriera di potenziale alta W , e quindi devono avere un'energia cinetica maggiore o uguale associata alla velocità *perpendicolare* alla superficie.

Questa condizione è necessaria, ma non sufficiente, perché non è trascurabile il coefficiente di riflessione dell'interfaccia, per cui i risultati trovati coincideranno con i risultati sperimentali a meno di un fattore $(1 - r)$, con r il *coefficiente di riflessione* della superficie.

¹⁰Il fattore $1/2$ compare perché nella densità complessiva è contata anche la doppia degenerazione di spin, mentre qui si sta considerando solo uno stato di spin.

Effetto termoionico

Si consideri la superficie d'interfaccia perpendicolare all'asse z . Si ha allora che il *rate* di emissione per unità di superficie, cioè il numero di elettroni emessi per unità di tempo e di superficie, è:

$$R = \int_{p_z=(2mW)^{1/2}}^{\infty} \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \int_{p_y=-\infty}^{\infty} \frac{2p_z dp_x dp_y dp_z}{m p_z} \frac{1}{e^{\varepsilon - \mu/k_B T} + 1}$$

ed esprimendo p_x e p_y attraverso coordinate polari (p', φ) si ottiene:

$$\begin{aligned} R &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p_z=(2mW)^{1/2}}^{\infty} \frac{p_z}{m} dp_z \int_{p'=0}^{\infty} \frac{2\pi p' dp'}{\exp[(p'^2/2m) + (p_z^2/2m) - \mu/k_B T] + 1} = \\ &= \frac{4\pi k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p_z=(2mW)^{1/2}}^{\infty} p_z dp_z \log[1 + \exp((\mu - p_z^2/2m)/k_B T)] = \\ &= \frac{4\pi m k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\varepsilon_z=W}^{\infty} d\varepsilon_z \log[1 + e^{(\mu - \varepsilon_z)/k_B T}] \end{aligned}$$

Risulta inoltre, a tutte le temperature d'interesse, che $\varepsilon_z \gg k_B T + \mu$, per cui si può approssimare il logaritmo al prim'ordine:

$$R = \frac{4\pi m k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\varepsilon_z=W}^{\infty} d\varepsilon_z e^{(\mu - \varepsilon_z)/k_B T} = \frac{4\pi m (k_B T)^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{(\mu - W)/k_B T}$$

per cui la corrente termoionica è:

$$J = eR = \frac{4\pi m e k_B^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 e^{(\mu - W)/k_B T}$$

L'unica cosa ancora incognita è il potenziale chimico μ , o, più direttamente, la fugacità $z = e^{\mu/k_B T}$. Questa è determinata dalla statistica, perciò:

- per particelle classiche la fugacità è data da (vedi Sezione 2.1):

$$z = e^{\mu/k_B T} = \frac{n\Lambda^3}{g} = \frac{n(2\pi\hbar)^3}{2(2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

dove Λ è la lunghezza d'onda termica di De Broglie e g è un peso che deriva dalla struttura interna (ad esempio lo spin)¹¹, pari a 2 in questo caso. La corrente è quindi:

$$J_{\text{class}} = ne \left(\frac{k_B}{2\pi m} \right)^{1/2} T^{1/2} e^{-\phi/k_B T} \quad (\phi = W)$$

- mentre per il gas di Fermi altamente degenerare si ha $\mu \simeq \mu_0 = \varepsilon_F$, e si ottiene per la corrente:

$$J_{F.D.} = \frac{4\pi m e k_B^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 e^{-\phi/k_B T} \quad (\phi = W - \varepsilon_F)$$

Effetto fotoelettrico

Il problema è simile al precedente effetto termoionico, ma la differenza sostanziale è il contributo energetico di un agente esterno: i fotoni.

Si cerca la corrente prodotta da quegli elettroni che vengono emessi dal metallo in seguito all'assorbimento di un fotone. La condizione che essi devono soddisfare è:

$$(p_z^2/2m) + h\nu > W$$

dove ν è la frequenza della radiazione incidente.

Procedendo come nel caso precedente si trova:

$$R = \frac{4\pi m k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\varepsilon_z=W-h\nu}^{\infty} d\varepsilon_z \log[1 + e^{(\mu - \varepsilon_z)/k_B T}]$$

¹¹Il peso g deriva dalla degenerazione di spin presente nella densità di stati $\rho(\varepsilon)$, anche se nella formula in Sezione 2.1 è assente perché si ignoravano i gradi di libertà di spin.

In generale non è più possibile in questo caso approssimare il logaritmo come nella sezione precedente. Si opera quindi un cambiamento di variabile, introducendo x .

$$x = (\varepsilon_z - W + h\nu)/k_B T$$

$$R = \frac{4\pi m (k_B T)^2 (2\pi\hbar)^3}{\int_0^\infty dx \log[1 + \exp\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{k_B T} - x\right)]}$$

con $h\nu_0 = W - \mu \simeq W - \varepsilon_F = \phi$

la quantità ϕ è quella definita nell'ambito dell'effetto termoionico, mentre ν_0 è la *frequenza di soglia* per l'effetto fotoelettrico, quella in risonanza col gap di energia fra gli elettroni nel metallo e quelli sulla superficie.

La densità di corrente di emissione fotoelettrica è quindi:

$$J = \frac{4\pi m e k_B^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 \int_0^\infty dx \log(1 + e^{\delta-x}) = \frac{4\pi m e k_B^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^{x-\delta} + 1}$$

con $h(\nu - \nu_0)/k_B T$

dove la seconda uguaglianza nella prima equazione è ottenuta tramite integrazione per parti.

Si possono studiare i casi di valori limite per le frequenze dei fotoni incidenti:

- per $h(\nu - \nu_0) \gg k_B T$ si ha $e^\delta \gg 1$ e si può calcolare:

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^{x-\delta} + 1} \simeq \delta^2/2$$

per cui la corrente fotoelettrica diventa:

$$J \simeq \frac{me}{\hbar} (\nu - \nu_0)^2$$

Si ha quindi che se l'energia dei fotoni incidenti in eccesso supera di molto l'energia termica la temperatura diventa irrilevante nel processo di emissione.

- per $h(\nu_0 - \nu) \gg k_B T$ si ha $e^{-\delta} \gg 1$ per cui l'1 al denominatore diventa trascurabile:

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^{x-\delta} + 1} \simeq e^\delta \int_0^\infty x e^{-x} dx = e^\delta$$

da cui si ottiene per la corrente:

$$J = \frac{4\pi m e k_B^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 e^{(h\nu - \phi)/k_B T}$$

che è esattamente con l'effetto termoionico, e l'unica conseguenza dei fotoni incidenti è abbassare leggermente il livello della barriera.

- per $\nu = \nu_0$ si ha $\delta = 0$ e si può calcolare:

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12}$$

per cui si ottiene la corrente:

$$J = \frac{me k_B^2}{24\hbar^3} T^2$$

Il fatto che si ottenga una fotocorrente finita anche per fotoni al di sotto della soglia imposta dalla barriera di potenziale è del tutto naturale: quella fotocorrente è generata dagli elettroni della coda termica della distribuzione, per cui i fotoni incidenti vanno a colmare il gap fra quella energia e quella necessaria per la fuga. Essendo però elettroni appartenenti alle code la fotocorrente sarà esponenzialmente smorzata per barriere sempre più alte, poiché è il numero di elettroni della coda che è esponenzialmente smorzato.

Quest'ultima osservazione non è altro che un modo per reinterpretare il risultato ottenuto al secondo punto ¹².

¹²Abbassare la barriera e poi considerare l'effetto termoionico o considerare direttamente gli elettroni ad alta energia termica e farci incidere i fotoni è la stessa cosa

2.7 Bibliografia

Il contenuto di questo capitolo è quasi interamente ispirato al secondo capitolo di *D.L. Goodstein - States of Matter*. La struttura è esattamente la stessa, sono state omesse alcune parti riguardo alle proprietà termodinamiche del gas ideale già studiate nel Capitolo 1 e alcuni argomenti relativi ai condensati non trattati a lezione, ma comunque abbondantemente citati qui per completezza.

La sezione sugli elettroni contiene un certo numero di argomenti tratti da *E. Arimondo - Lezioni di Struttura della Materia*, cioè le dispense del corso tenuto dal prof. Arimondo all'università di Pisa, lo stesso corso cui si riferiscono queste dispense, e due argomenti (effetto termoionico e fotoelettrico) tratti da *R. K. Pathria, P. D. Beale - Statistical Mechanics*.

Seguire più libri porta qualche incongruenza nella notazione. Le variabili usate sono di volta in volta specificate, per cui non c'è ambiguità sul loro significato, però non è garantito che fra sezioni diverse la notazione rimanga la stessa. Spesso è stato preferito riportare direttamente la notazione dei libri usati per limitare gli errori di battitura (se qualcuno volesse normalizzare la notazione è il benvenuto, per cui prenda il `tex` e corregga, e se vuole invii una copia corretta all'autore, all'indirizzo: candido.ale@gmail.com).

Capitolo 3

Fluttuazioni e Rumore

3.1 Fluttuazioni

Per trovare il numero medio di particelle N in un sistema grancanonico si ha:

$$N = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Si è inoltre mostrato nella Sezione 1.3.5 che:

$$\overline{(\Delta N)^2} = -k_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V}$$

Applicando questa espressione al caso delle statistiche quantistiche si ha:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} &= \frac{\partial^2 \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}}}{\partial \mu^2} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial^2 \Omega_{\mathbf{q}}}{\partial \mu^2} = - \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial n_{\mathbf{q}}}{\partial \mu} = - \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{\exp[(\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] \pm 1} = \\ &= - \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp[(\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] \pm 1 \mp 1}{(\exp[(\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] \pm 1)^2} = \\ &= - \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{(\exp[(\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] \pm 1)} \mp \frac{1}{(\exp[(\epsilon_{\mathbf{q}} - \mu)/k_B T] \pm 1)^2} = \\ &= - \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} \mp n_{\mathbf{q}}^2 \end{aligned}$$

dove il segno superiore è riferito alla statistica di Fermi, e quello inferiore a quella di Bose. Perciò si ottiene:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \sum_{\mathbf{q}} \overline{(\Delta n_{\mathbf{q}})^2} \quad \overline{(\Delta n_{\mathbf{q}})^2} = \overline{n_{\mathbf{q}}} \mp \overline{n_{\mathbf{q}}}^2$$

Il primo termine è quello trovato nel caso della statistica classica, quindi si può pensare associato alla natura particellare di fermioni e bosoni, mentre il secondo termine è tipico del caso ondulatorio, come verrà mostrato nella prossima sezione.

Si noti che il termine ondulatorio diventa dominante per alti numeri di occupazione. Nel caso dei fermioni questo non succede mai, anzi: se il numero medio di occupazione è 1 le fluttuazioni si annullano (questo effetto è dovuto puramente al principio di esclusione Pauli).

3.1.1 Fluttuazioni di fotoni

Si studia innanzi tutto il comportamento puramente ondulatorio delle fluttuazioni. Si supponga di avere un numero grande N di sorgenti elettromagnetiche monocromatiche, con la stessa intensità e non correlate nelle loro fasi di emissione.

L'intensità osservata da un rivelatore è pari al quadrato del campo elettrico $|E|^2$ (e quindi anche il numero di fotoni sarà proporzionale a questa intensità, a meno di una costante moltiplicativa).

Sia $\varepsilon e^{i\varphi_j}$ il campo ricevuto dal rivelatore prodotto dalla sorgente j -esima. Il campo totale sarà:

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon e^{i\varphi_j}$$

L'intensità sul rivelatore sarà quindi:

$$|E|^2 = EE^* = \sum_{j=1}^N \varepsilon e^{i\varphi_j} \sum_{l=1}^N \varepsilon e^{-i\varphi_l} = \varepsilon^2 \left[N + 2 \sum_{j>l} \cos(\varphi_j - \varphi_l) \right]$$

e facendo una media¹ sulle fasi relative, che si sono supposte scorrelate, si ottiene:

$$\langle |E|^2 \rangle = N\varepsilon^2$$

Calcolando il valore di aspettazione del quadrato dell'intensità si può trovare l'entità delle fluttuazioni su tale valore medio:

$$\begin{aligned} \langle |E|^4 \rangle &= \varepsilon^4 \left\langle \left[N + 2 \sum_{j>l} \cos(\varphi_j - \varphi_l) \right]^2 \right\rangle = \varepsilon^4 \left[N^2 + 4N \left\langle \sum_{j>l} \cos(\varphi_j - \varphi_l) \right\rangle + 4 \left\langle \sum_{j>l} \cos^2(\varphi_j - \varphi_l) \right\rangle \right] = \\ &= \varepsilon^4 \left[N^2 + 4 \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{2} \right] = 2N^2\varepsilon^4 \end{aligned}$$

dove si sono posti nulli i doppi prodotti incoerenti già nella seconda uguaglianza, mentre nella seconda somma si è considerato che ciascuno degli $N(N-1)/2$ quadrati presenti nella somma (tanti quanti le coppie di j, l) ha valor medio pari a $1/2$. Si ottiene infine:

$$\langle (\Delta |E|^2)^2 \rangle = \langle |E|^4 \rangle - \langle |E|^2 \rangle^2 = N^2\varepsilon^4$$

Interpretando l'intensità come proporzionale al numero di fotoni (quindi moltiplicando l'equazione precedente per il fattore di proporzionalità fra i due al quadrato) si ottiene:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = n^2$$

in accordo con quanto affermato nella sezione precedente.

Interpretazione a pacchetti d'onda È stata data da Purcell una semplice interpretazione in termini di pacchetti d'onda della fluttuazioni addizionali dei fotoni (rispetto al caso classico). Ogni sorgente emette pacchetti d'onda corrispondenti a un fotone di lunghezza dell'ordine di $c/\Delta\nu$. Pacchetti provenienti da sorgenti diverse possono sovrapporsi spazialmente² e interferire, e il risultato dell'interferenza può essere un numero variabile di fotoni fra 0 e 4.

Per i fermioni avviene l'opposto: il principio di esclusione di Pauli vieta le sovrapposizioni, e questo sopprime le fluttuazioni, come ottenuto nella sezione precedente.

Questo fenomeno è detto *bunching* per i fotoni e *anti-bunching* per i fermioni.

Per un fascio di fotoni con $n \gg 1$, cioè in condizioni tali da osservare una pura interferenza di onde elettromagnetiche, il numero di fotoni varia da un valore minimo n_{\min} a uno massimo n_{\max} dati da:

$$n_{\min} = n - \sqrt{(\Delta n)^2} = 0 \quad n_{\max} = n + \sqrt{(\Delta n)^2} = 2n$$

cioè il caso tipico di interferenza distruttiva e costruttiva, rispettivamente.

Definizione 3.1.1 (Contrasto). Nel linguaggio dell'ottica la qualità dell'interferenza è caratterizzata dal *contrasto* C , o anche *visibilità*, che dipende dalle intensità massime e minime d'interferenza.

$$C = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$

¹La media che corrisponde alla realtà fisica del rivelatore è quella nel tempo, ma applicando l'ipotesi ergodica si può eseguire anche come media di ensemble.

²La sovrapposizione nel caso esaminato sopra deve avvenire sul rivelatore: se avvenisse in qualunque altro punto dello spazio, poiché i fotoni non interagiscono fra loro a causa del principio di sovrapposizione lineare, essi continuerebbero il loro cammino imperturbati.

Poiché l'intensità luminosa è proporzionale al numero di fotoni, nel caso in cui si osservino fotoni in un unico stato di singola particella, la funzione di contrasto è:

$$C = \frac{n_{\max} - n_{\min}}{n_{\max} + n_{\min}} = 1$$

Nel caso in cui si osservino N_0 fotoni distribuiti su g stati di singola particella si ha per le fluttuazioni un valore:

$$\sqrt{(\Delta N)^2} = \sqrt{\sum_{\mathbf{q}} (\Delta n_{\mathbf{q}})^2} = \sqrt{\sum_{\mathbf{q}} \bar{n}_{\mathbf{q}} + \bar{n}_{\mathbf{q}}^2} \simeq \sqrt{\sum_{\mathbf{q}} \bar{n}_{\mathbf{q}}^2}$$

in cui si assume che la parte rilevante è solo il contributo dovuto all'interferenza, e si è trascurato quello corpuscolare. Considerando l'occupazione media pressoché uniforme, e si ottiene $n_{\mathbf{q}} \simeq N_0/g$ e quindi:

$$\sqrt{(\Delta N)^2} \simeq \sqrt{\sum_{\mathbf{q}} N_0^2/g^2} = \sqrt{\frac{N_0^2}{g}} = \frac{N_0}{\sqrt{g}}$$

I valori massimi e minimi di interferenza corrisponderanno quindi ai seguenti numeri massimi e minimi di fotoni:

$$N_{\max/\min} = N_0 \pm \sqrt{(\Delta N)^2} = N_0 \pm \frac{N_0}{\sqrt{g}}$$

per cui il contrasto risulta:

$$C = \frac{N_{\max} - N_{\min}}{N_{\max} + N_{\min}} = \frac{1}{\sqrt{g}}$$

Perciò il contrasto di fotoni appartenenti a più stati di singola particelle risulta attenuato di un fattore \sqrt{g} , e quindi una figura di interferenza meno netta.

Per rendersi conto delle possibilità sperimentali associate è quindi necessario calcolare il numero di stati di singola particella associati a un fascio luminoso, che è ciò che verrà analizzato nella prossima sezione.

3.1.2 Spazio delle fasi per un fascio di luce

Studiando il comportamento di un interferometro di Michelson si osserva che la figura di interferenza si forma solo se la differenza di cammino ottico risulta inferiore di una certa quantità $l_c = c\tau_c$, e τ_c viene definito come il *tempo di coerenza* dei fotoni emessi dalla sorgente.

Ciò che accade è che la sorgente non emette onde perfettamente piane, ma mantiene una coerenza temporale limitata, che si trasmette ai fasci emessi. Se il tempo di ritardo che i due fasci accumulano nel loro percorso è inferiore a τ_c avviene che l'interferometro ricombina porzioni di fasci (treni d'onda) fortemente correlati, che generano quindi la figura d'interferenza. Dopo tempi superiori a τ_c la coerenza è persa, e quindi è esattamente come se i due fasci ricombinati provenissero da sorgenti differenti e incoerenti, per cui nessun fenomeno di interferenza ha luogo (sovrapposizione incoerente). Questo giustifica il nome di tempo di coerenza per τ_c .

Applicando le proprietà generali delle trasformate di Fourier si ha che un treno d'onda con una coerenza temporale finita avrà una larghezza di banda $\Delta\omega$ finita, che soddisfa:

$$\frac{\tau_c \Delta\omega}{2\pi} = \tau_c \Delta\nu = 1$$

questa relazione permette di avere stime di τ_c per diverse sorgenti luminose.

Esempio 3.1.1 (Tempi di coerenza). Si espongono due casi di sorgenti luminose:

- per sorgenti termiche di stretta distribuzione spettrale, l'ordine di grandezza della larghezza di banda è 10^9 Hz, perciò il tempo di coerenza sarà $\tau_c \sim 10^{-9}$ s e la massima differenza di cammino $l_c \sim 0.3$ m
- per sorgenti laser ben stabilizzate, l'ordine di grandezza della larghezza di banda è 10^4 Hz, perciò il tempo di coerenza sarà $\tau_c \sim 10^{-4}$ s e la massima differenza di cammino $l_c \sim 3 \cdot 10^4$ m

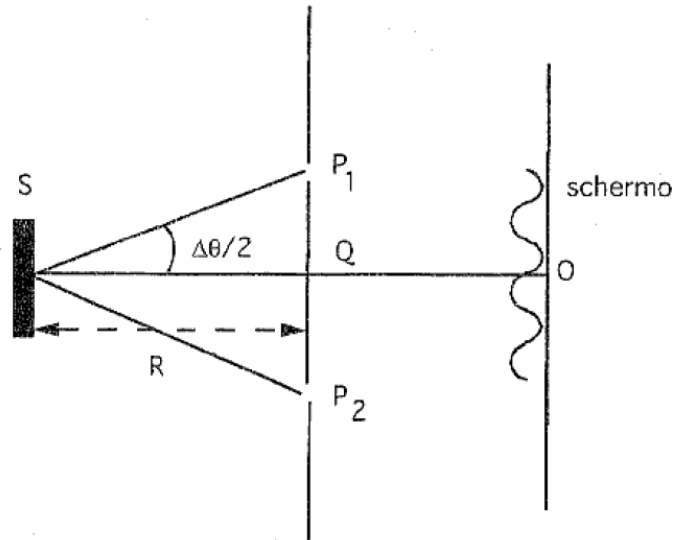


Figura 3.1

Esperimento di Young Si considera ora un esperimento alla Young con una sorgente estesa, di area S , che per semplicità supponiamo quadrata di lato Δs .

La presenza di frange sullo schermo è quindi una manifestazione della coerenza spaziale, infatti la capacità di due fasci di produrre frange è associata alla loro correlazione quando è introdotta una separazione spaziale, cioè quella data dalla distanza fra le sorgenti secondarie (vedi Figura 3.1).

Da un esperimento simile si può trovare che le frange si formano solo se la sorgente soddisfa la relazione:

$$\Delta\theta\Delta s \leq \lambda$$

dove $\Delta\theta$ è l'angolo sotto cui la sorgente vede le sorgenti secondarie, λ è la lunghezza d'onda dell'emissione. Per cui se la sorgente è a distanza R dal piano delle sorgenti secondarie le due sorgenti devono trovarsi entro un'area di ampiezza A_c :

$$A_c \simeq (R\Delta\theta_c)^2 = \frac{R^2\lambda^2}{S}$$

dove $\Delta\theta_c$ è la quantità che satura la disuguaglianza precedente. La regione A_c è detta *regione di coerenza* e la sua radice *lunghezza di coerenza trasversale*. Si definisce anche l'*angolo solido di coerenza*, come grandezza indipendente dalla distanza tra la sorgente e le sorgenti secondarie:

$$\Delta\Omega = \frac{A_c}{R^2} = \frac{\lambda^2}{S}$$

C'è anche un altro angolo solido che può essere utile: quello sotteso dall'estensione della sorgente centrato nel punto medio fra le sorgenti secondarie, $\Delta\Omega'$:

$$S = R^2\Delta\Omega'$$

da cui si ottiene:

$$A_c = \frac{\lambda^2}{\Delta\Omega'}$$

Interpretazione della coerenza spaziale L'essenza della coerenza spaziale può essere tratta dalla seguente situazione: si immaginino due sorgenti puntiformi identiche spazialmente distanti e statisticamente indipendenti, Figura 3.2.

Si immaginino quindi due sorgenti secondarie come nel caso precedente, per le quali la differenza di cammino fra i fasci sia inferiore alla lunghezza di coerenza, $c/\Delta\omega$, per entrambe le sorgenti. Si avrà allora che il valore dei campi prodotti nei due punti sarà lo stesso, a meno di un fattore di fase costante, dipendente dalla differenza di cammino.

Il campo totale sulle due sorgenti secondarie sarà la somma di due contributi statisticamente indipendenti. I due valori ottenuti, uno per sorgente secondaria, sono fortemente correlati: i singoli addendi differiscono solo per un termine di fase costante. In questo modo se anche le sorgenti primarie erano statisticamente indipendenti, quelle secondarie non lo sono affatto, e formano quindi una figura di interferenza sullo schermo.

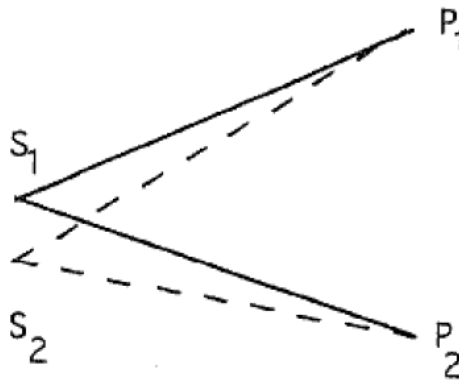


Figura 3.2

Ossevaione (Diffrazione). Si noti che la formula trovata per l'angolo solido di coerenza coincide con quella ottenuta per caratterizzare l'angolo solido di emissione di una sorgente diffrattiva secondaria di estensione S , realizzata forando una parete opaca³.

Perciò l'area di coerenza introdotta è una quantità che caratterizza i fenomeni diffrattivi dovuti all'estensione finita della sorgente.

Esempio 3.1.2. Si riportano alcuni esempi di aree di coerenza, sono omessi i calcoli.

- Sorgente d'onda termica con radiazione centrata a $\lambda = 500 \text{ nm}$ e dimensione trasversale $\Delta s = 1 \text{ mm}$. Per uno schermo a distanza $R = 2 \text{ m}$ si ottiene $A_c = 1 \text{ mm}^2$.
- Sole, con radiazione filtrata a $\lambda = 500 \text{ nm}$. Si ottiene $A_c \simeq 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$.
- Betelgeuse (α di Orione), con radiazione filtrata a $\lambda = 500 \text{ nm}$. Si ottiene $A_c \simeq 6 \text{ m}^2$.

Il prodotto tra l'area di coerenza A_c e la lunghezza di coerenza l_c determina un *volume di coerenza*:

$$V_c = A_c l_c = R^2 \frac{\lambda^2}{S} c \tau_c$$

e si può interpretare come la regione dello spazio in cui i fotoni sono indistinguibili gli uni dagli altri.

Conteggio degli stati

Si consideri ancora la sorgente descritta nell'esperienza di Young. Per il calcolo degli stati di singola particella si applica il procedimento descritto in Sezione 1.3.4: si calcola il volume di spazio delle fasi unitario e si divide per il volume della cella unitaria.

Il numero di stati è quindi:

$$g = \frac{\Delta \Omega V p^2 \Delta p}{(2\pi\hbar)^3}$$

in cui si è considerata una distribuzione isotropa in impulsi, e si selezionata la frazione a energia fissata, racchiusa nell'angolo solido di osservazione, mentre il volume V è dato dal volume occupato dai fotoni ricevuti nel tempo T di misura:

$$V = S c T$$

L'impulso si trova a partire dall'energia dei singoli fotoni e dalla legge di dispersione:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{(2\pi\hbar)\nu}{c} = \frac{\hbar\omega}{c}$$

Si ottiene quindi:

$$g = \frac{\Delta \Omega S T}{\lambda^2 \tau_c}$$

Definizione 3.1.2 (Estensione del fascio). Si definisce *estensione* di un fascio luminoso la quantità:

$$U = \Delta \Omega S$$

³Il contenuto di questa frase è che sostanzialmente non è interessante se la sorgente sia primaria o secondaria, a patto che nel secondo caso la radiazione incidente sia coerente (tipo onda piana)

La definizione di U è importante perché questa grandezza mantiene un valore costante nella propagazione di un fascio luminoso sotto le leggi dell'ottica geometrica.

Per il caso dell'angolo solido $\Delta\Omega$ determinato dalla diffrazione della superficie S della sorgente si ottiene che l'estensione ha il valore U_c :

$$U_c = \frac{\lambda^2}{S} S = \lambda^2$$

e quindi il numero degli stati è:

$$g = \frac{U}{U_c} \frac{T}{\tau_c}$$

in cui il primo termine è definito *fattore di coerenza spaziale* e il secondo *fattore di coerenza temporale*.

Ossevezione. Il fattore di coerenza spaziale può essere scritto nella forma:

$$\frac{U}{U_c} = \frac{S'}{A_c}$$

con $S' = R^2 \Delta\Omega$ cioè l'area di osservazione. In questa forma tale fattore diventa analogo al fattore di coerenza temporale, cioè il rapporto tra una grandezza relativa all'osservazione e una grandezza caratterizzante le proprietà di coerenza della sorgente.

Poiché g corrisponde a un numero intero, il cui minimo è 1, si ha che i due fattori di coerenza non possono mai essere minori di 1 individualmente (se uno dei due lo fosse si potrebbe portare a 1 l'altro riducendo g a un valore inferiore all'unità), per cui non possono essere utilizzati per compensarsi a vicenda.

Se i valori delle grandezze di osservazione sono maggiori di quelli delle grandezze di coerenza si otterrà una figura a contrasto più basso, perché i fotoni raccolti non sono tutti coerenti fra loro.

Esempio 3.1.3 (Numero di stati). Il valore dell'*estensione di coerenza* è determinato dalla sola lunghezza d'onda della radiazione raccolta. Considerando il valore degli esempi precedenti, $\lambda = 500 \text{ nm}$, si ha $U_c = 25 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$. Per una sorgente di $S = 1 \text{ mm}^2$ posta a distanza $R = 1 \text{ m}$ da uno schermo di $S' = 1 \text{ cm}^2$ si ottiene:

$$\frac{U}{U_c} = 400$$

Per cui bisognerebbe porsi molto più lontano per diminuire questo numero (infatti se lo schermo fosse più lontano diminuirebbe l'angolo solido sotteso). Per un valore pari a 1 per il fattore di coerenza occorrerebbe porsi a 20m di distanza.

La parte temporale è stata già discussa, infatti il periodo di osservazione andrà adeguato al tempo di coerenza τ_c .

3.1.3 Interferometria stellare e di Hanbury Brown e Twiss

L'interferometro di Hanbury Brown e Twiss è un'evoluzione dell'interferometro stellare di Michelson. Esso è stato usato per la misura dei *raggi angolari* delle stelle viste dalla Terra.

Interferometro stellare di Michelson Nell'interferometro di Michelson, Figura 3.3, la luce di una sorgente distante (una stella) arriva su due specchi primari S_1 ed S_2 , separati da una distanza d che può essere variata. La luce viene riflessa su due specchi secondari s_1 ed s_2 e convogliata attraverso una lente L su un rivelatore R .

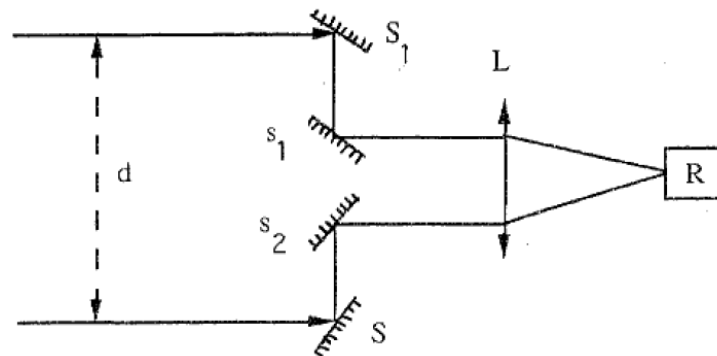


Figura 3.3

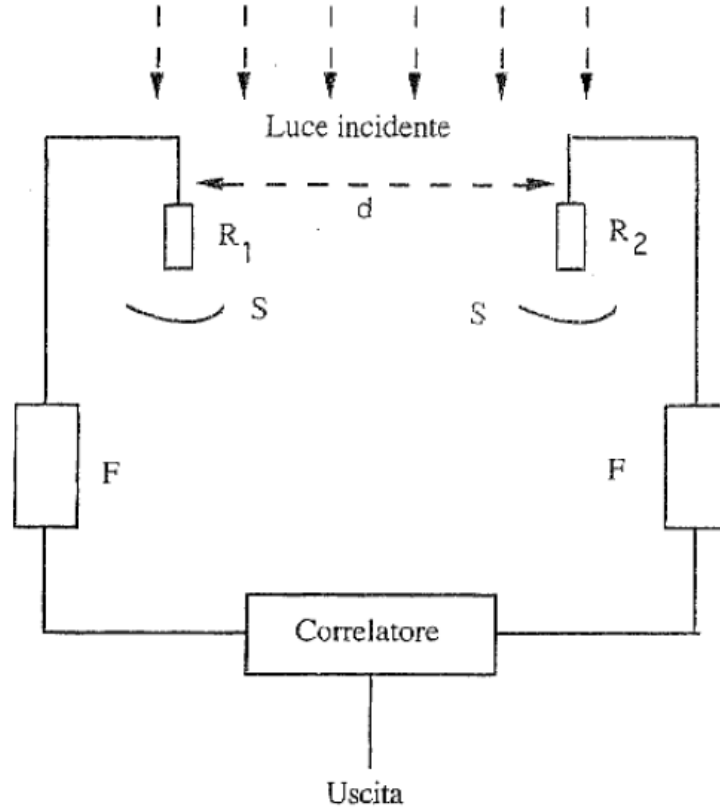


Figura 3.4

Finché i due specchi primari sono distanti meno di una lunghezza di coerenza trasversale (cioè appartengono alla stessa area di coerenza) il contrasto della figura di interferenza dipende solo dal fattore temporale. La condizione è quindi:

$$d < \sqrt{A_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R\lambda}{a} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\lambda}{\alpha}$$

dove si è espressa l'area S della stella attraverso il suo diametro a :

$$S = \frac{\pi a^2}{4}$$

e il diametro angolare α attraverso la distanza dalla Terra R :

$$\alpha = \frac{a}{R}$$

perciò testando la disuguaglianza per d si può misurare α .

Interferometro di Hanbury Brown e Twiss Nel metodo di Hanbury Brown e Twiss si sostituiscono le due coppie di specchi (destra e sinistra) con due rivelatori, che forniscono dei segnali elettrici associati all'intensità luminosa (vedi Figura 3.4).

I segnali elettrici presentano fluttuazioni, che vengono esaminate attraverso il *correlatore*. La misura si ottiene come nel caso di Michelson variando la distanza d e misurando le correlazioni.

Siano quindi N_1, N_2 il numero dei fotoni che arrivano sui due rivelatori, e $\overline{N_1}, \overline{N_2}$ i rispettivi valori medi. Il segnale di correlazione è definito come:

$$C = (N_1 - \overline{N_1})(N_2 - \overline{N_2})$$

ed il correlatore fornisce la media di questa quantità, \overline{C} . Se i rivelatori sono nella stessa area di coerenza (come nel caso di Michelson) il numero di possibili stati di singola particella è quindi $g = T/\tau_c$, perché il fattore di coerenza spaziale è unitario.

Come descritto nella Sezione 3.1.1, questa volta però considerando anche il contributo corpuscolare, si ottiene per le fluttuazioni:

$$\overline{(N_1 - \overline{N_1})^2} = \overline{N_1} + \frac{\overline{N_1}^2}{g}$$

e la stessa cosa si ottiene anche per N_2 e $N = N_1 + N_2$.

Esplicitando la relazione per N in termini di N_1, N_2 si ottiene:

$$\overline{(N_1 + N_2 - \overline{N_1 + N_2})^2} = \overline{N_1 + N_2} + \frac{\overline{N_1 + N_2}^2}{g}$$

$$\overline{(N_1 - \overline{N_1})^2} + \overline{(N_2 - \overline{N_2})^2} + 2\overline{(N_1 - \overline{N_1})(N_2 - \overline{N_2})} = \overline{N_1} + \frac{\overline{N_1}^2}{g} + \overline{N_2} + \frac{\overline{N_2}^2}{g} + 2\frac{\overline{N_1 N_2}}{g}$$

da cui, eliminando le relazioni trovate sopra per N_1, N_2 , si ottiene l'espressione per la correlazione mediata sul tempo:

$$\overline{C} = \overline{(N_1 - \overline{N_1})(N_2 - \overline{N_2})} = \frac{\overline{N_1 N_2}}{g}$$

Quando i rivelatori vengono allontanati e la loro distanza supera la lunghezza trasversale di coerenza la formula per la correlazione media non è più valida, si può affermare però che essa diminuisce rapidamente.

Ossevezione (Altre statistiche). La formula trovata vale per particelle che obbediscono alla statistica di Bose, per trovare l'espressione nel caso delle statistiche di Fermi e di Boltzmann è sufficiente modificare l'espressione per $(N_1 - \overline{N_1})^2$: nel primo caso al secondo membro il termine ondulatorio ha un segno meno, mentre nel caso classico è del tutto assente.

Questo porta ad un segno $-$ nella correlazione media dei fermioni, rispetto a quella dei bosoni, mentre porta ad annullarsi completamente la correlazione nel caso di particelle classiche.

Per bosoni e fermioni il comportamento della correlazione media può essere spiegato in termine dei fenomeni di bunching e anti-bunching introdotto nella Sezione 3.1.1:

- i bosoni tendono a raccogliersi insieme, per cui un aumento del numero di fotoni su un rivelatore indica un *bunch* con più fotoni, per cui è probabile trovare più fotoni anche sull'altro;
- ai fermioni, a causa del principio di esclusione di Pauli, è proibito viaggiare insieme, per cui a un aumento dei fotoni su un rivelatore corrisponderà una diminuzione sull'altro.

I comportamenti discussi si possono anche pensare alla luce delle interazioni efficaci fra particelle quantistiche introdotte nella Sezione 2.3.

Il vantaggio di questo esperimento rispetto a quello di Michelson è che impiegano i due rivelatori anziché uno solo si elimina il termine classico delle fluttuazioni e si misura solo quello quantistico.

Poiché cioè che si misura è il prodotto delle intensità sui due rivelatori l'uscita dipende dalla quarta potenza del campo elettrico.

Misura della coerenza temporale Nella descrizione dell'esperimento si è detto che viene variata la distanza d al fine di trovare la coerenza spaziale del segnale (lunghezza di coerenza trasversale). Si può però scegliere di tenere fissa la distanza d , all'interno dell'area di coerenza, e introdurre un ritardo temporale all'uscita di uno dei due rivelatori, e misurare la coerenza temporale:

$$\overline{C(\tau)} = \overline{(N_1(t) - \overline{N_1})(N_2(t + \tau) - \overline{N_2})}$$

Si osserverà quindi una forte correlazione per ritardi $\tau < \tau_c$, mentre la correlazione diminuirà quando il ritardo sarà maggiore del tempo di coerenza.

È quindi possibile caratterizzare in maniera completa le proprietà di coerenza della radiazione incidente.

3.2 Rumore

3.2.1 Teorema di Nyquist

Nel 1927 Johnson ha osservato che ai capi di un elemento generico di un circuito elettrico (tipicamente il più semplice: una resistenza) sono presenti delle fluttuazioni nel segnale dovute alla temperatura finita del componente. Tali fluttuazioni sono perciò definite *rumore termico* o *Johnson*. La spiegazione fu immediatamente fornita Nyquist, da cui il risultato teorico noto come *teorema di Nyquist*.

L'enunciato del teorema è il seguente: si consideri una resistenza R alla temperatura T , ai suoi capi verrà generata una tensione fluttuante che se misurata in una banda di frequenza Δf possiede un valore quadratico medio:

$$\overline{V_{\Delta f}^2} = 4Rk_B T \Delta f$$

Il teorema di Nyquist ha due importanti caratteristiche:

- è valido per ogni circuito elettronico;
- è un primo esempio del teorema di fluttuazione-dissipazione: lega l'ampiezza delle fluttuazioni all'elemento dissipativo R del sistema.

Ossevaione (Dipendenza dalla banda passante). La dipendenza dell'ampiezza delle fluttuazioni dalla banda passante ha una motivazione evidente: una banda passante minore implica l'integrazione del segnale per tempi più lunghi. Se il segnale è a media nulla queste fluttuazioni saranno sempre più attenuate per tempi di integrazione sempre maggiori, poiché le fluttuazioni positive compenseranno quelle negative (per alte bande passanti il problema non si pone nemmeno: le alte frequenze sono fortemente smorzate dagli elementi capacitivi, per cui sono segnali deboli e soggetti ad ogni sorta di rumore).

Si consideri una linea di trasmissione senza perdita di lunghezza l ed impedenza caratteristica R , terminata da entrambi i lati da una resistenza di carico R . Tutti gli elementi sono a contatto con un bagno termico, che fissa la loro temperatura a T . La situazione è schematizzata in Figura 3.5.

Se si considera la propagazione di onde elettromagnetiche di lunghezza λ lungo tutta la linea. La linea presenta risonanze se:

$$l = n \frac{\lambda}{2} \quad \text{con } n \in \mathbb{N}$$

Se c' è la velocità di propagazione lungo la linea si ha:

$$l = n \frac{c'}{2\nu} \implies n = l \frac{2\nu}{c'}$$

per cui in un intervallo di frequenza $\Delta\nu$ ci saranno $2l\Delta\nu/c'$ modi di vibrazione. Secondo la statistica di Bose ad ogni modo è associata un'energia:

$$h\nu \bar{n} = h\nu \frac{1}{\exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right] - 1}$$

e nel limite classico $h\nu \ll k_B T$ l'energia diventa proprio $k_B T$. L'energia associata alla linea quindi risulta:

$$h\nu \bar{n} \frac{2l}{c'} \Delta\nu \simeq k_B T \frac{2l}{c'} \Delta\nu$$

e l'energia che si propaga per ogni direzione è la metà.

Questa energia viene portata alla resistenza in un tempo l/c' , per cui la potenza per unità di tempo dissipata a carico della resistenza è:

$$P_{\Delta\nu} = k_B T \Delta\nu$$

Poiché si è all'equilibrio anche il carico R emette energia allo stesso ritmo, per cui la resistenza stessa genera alla temperatura T una potenza $P_{\Delta\nu}$.

Il sistema può essere schematizzato sostituendo la linea di trasmissione con un generatore di rumore e un filtro per la banda di frequenza d'interesse, come mostrato in Figura 3.6.

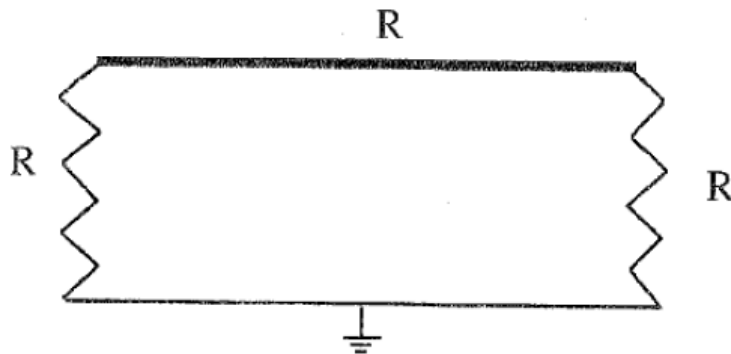


Figura 3.5

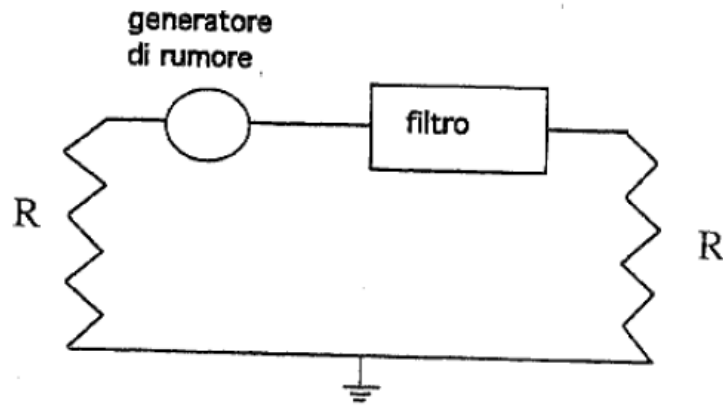


Figura 3.6

Nella resistenza di carico scorre quindi una corrente $I_{\Delta\nu}$ tale che la potenza sia quella prodotta dalla linea, cioè:

$$I_{\Delta\nu}^2 R = k_B T \Delta\nu$$

allora il generatore di rumore è un generatore di tensione $V_{\Delta\nu}$ con:

$$V_{\Delta\nu} = 2R I_{\Delta\nu}$$

e quindi:

$$V_{\Delta\nu}^2 = 4R k_B T \Delta\nu$$

che è esattamente la tesi del teorema di Nyquist.

Generalizzazione ad impedenze complesse Il teorema può essere generalizzato per impedenze complesse, semplicemente considerando un circuito costituito da tre elementi in serie: una resistenza R , un'impedenza complessa $Z = X + iY$ e un filtro, che selezioni la banda d'interesse.

Sia $\overline{V_{\Delta\nu}^2(R)}$ il quadrato della tensione di rumore prodotta da R in una banda di frequenza $\Delta\nu$. La potenza dissipata in Z sarà:

$$P_Z = \overline{\text{Re}\{IZ\} \text{Re}\{I\}} = \frac{1}{2} \overline{\text{Re}\{(IZ)I^*\}} = \frac{1}{2} \overline{((IZ)I^* + (IZ)^* I)} = \frac{1}{2} |I|^2 (Z + Z^*) = \frac{\overline{V_{\Delta\nu}^2(R)}}{(R + X)^2 + Y^2} X$$

dove si è usato che:

$$I = \frac{\overline{V_{\Delta\nu}^2(R)}}{R + X + iY}$$

Viceversa associando una tensione $V_{\Delta\nu}(Z)$ di rumore all'impedenza Z si scrive la potenza dissipata in R come:

$$P_R = \frac{\overline{V_{\Delta\nu}^2(Z)}}{(R + X)^2 + Y^2} R$$

Essendo all'equilibrio le due potenza scritte sopra devono essere uguali, per cui:

$$\overline{V_{\Delta\nu}^2(Z)} R = \overline{V_{\Delta\nu}^2(R)} X$$

da cui si ricava facilmente il valore per $\overline{V_{\Delta\nu}^2(Z)}$:

$$V_{\Delta\nu}^2(Z) = 4X k_B T \Delta\nu$$

Esempio 3.2.1. Per una temperatura pari a 293K, una banda di frequenza 1Hz e una resistenza di carico di $1M\Omega$ si ottiene:

$$\sqrt{V_{\Delta\nu=1}^2} = 0.127\mu V$$

3.2.2 Teorema di Wiener-Khintchine

Serie di Fourier

Si supponga di avere una variabile fluttuante $V(t)$, osservata per un intervallo temporale T (da $-T/2$ a $T/2$). Si introduce quindi un ensemble, che in questo caso corrisponde a una molteplicità di osservazioni di durata T , distribuite secondo la probabilità legata alla variabile scelta.

Il generico elemento dell'ensemble sarà quindi:

$$V(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi\nu_n t) + b_n \sin(2\pi\nu_n t)$$

dove $\nu_n = n/T$ e, poiché la media temporale è supposta nulla non è stato incluso il termine in $n = 0$, in accordo con l'ipotesi ergodica (sarà nullo per tutti gli elementi dell'ensemble). Si introducono quindi le medie sull'ensemble delle componenti spettrali, esse saranno indicate con $\langle(\cdot) a_n\rangle$ e $\langle(\cdot) b_n\rangle$.

Se per $V(t)$ si considera una tensione fluttuante ai capi di una resistenza R la potenza elettrico dissipata per effetto Joule è $V^2(t)/R$. La n -esima componente di Fourier si ottiene come una media sul tempo:

$$P_n = \overline{F_n}$$

dove:

$$F_n = \frac{(a_n \cos(2\pi\nu_n t) + b_n \sin(2\pi\nu_n t))^2}{R}$$

e non ci sono termini misti fra le varie frequenze perché le oscillazioni sono sfasate e mediano quindi a 0, e in tal modo si annulla anche la media del doppio prodotto nell'espressione precedente. Si ha dunque:

$$P_n = \frac{a_n^2 + b_n^2}{R}$$

e introducendo una media sull'ensemble:

$$\langle P_n \rangle = \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2R}$$

Si ottiene quindi per la potenza totale dissipata:

$$\frac{\langle V^2(t) \rangle}{R} = \sum_n \langle P_n \rangle = \frac{1}{R} \sum_n \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2}$$

Si può quindi definire $G(\nu_n)\Delta\nu$ la potenza spettrale mediata sull'intervallo di frequenze fra $(n-1)/2T$ e $(n+1)/2T$, e scrivere quindi:

$$\frac{\langle V^2(t) \rangle}{R} = \sum_n G(\nu_n)\Delta\nu \quad \text{con} \quad G(\nu_n)\Delta\nu = \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2R}$$

Trasformata di Fourier

Dopo aver esaminato lo sviluppo in serie di Fourier si può passare ad una trattazione più generale facendo uso della trasformata di Fourier.

Sia ora la variabile stocastica $x(t)$, che può essere scritta:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu$$

dove la variabile $x(t)$ è supposta nulla al di fuori dell'intervallo $(-T/2, T/2)$ ⁴.

⁴A questo livello questa non è altro che una restrizione della classe di funzioni considerate, ma non ha nessun effetto sull'espressione in trasformata. Non è possibile scrivere una funzione del genere in serie di Fourier, infatti essa non è periodica, perché anche se è definita banalmente al di fuori dell'intervallo d'interesse il dominio della funzione è l'intera retta reale.

Modulo della trasformata Se $x(t)$ deve essere una funzione reale allora si ha $\tilde{x}(-\nu) = \tilde{x}^*(\nu)$, come noto dalla teoria generale delle trasformate, e moltiplicando questa uguaglianza per quella corrispondente con $\nu \rightarrow -\nu$ si ottiene che il modulo $|\tilde{x}(\nu)|^2$ è una funzione pari della frequenza.

Si applica quindi il *teorema di Parseval*, noto dalla teoria generale, per le funzioni \mathbb{L}^2 .

$$\int_{-T/2}^{T/2} x^2(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} |x|^2(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{x}|^2(\nu) d\nu = 2 \int_0^{\infty} |\tilde{x}|^2(\nu) d\nu$$

dove si è usata la restrizione su $x(t)$ nella prima uguaglianza, il teorema di Parseval nella seconda e la parità del modulo nella terza. Dalla precedente espressione si ottiene:

$$\overline{x^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^2(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{\infty} |\tilde{x}|^2(\nu) d\nu$$

Ricordando che un processo stocastico è definito da un ensemble, si effettua la media sugli elementi di questo:

$$\langle \overline{x^2} \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{\infty} \langle |\tilde{x}|^2(\nu) \rangle d\nu = \int_0^{\infty} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \langle |\tilde{x}|^2(\nu) \rangle d\nu = \int_0^{\infty} G(\nu) d\nu$$

dove nell'ultimo passaggio è stata definita la *densità spettrale mediata sul tempo e sull'ensemble*, $G(\nu)$ ⁵.

Dopo aver introdotto la densità spettrale per caratterizzare una variabile stocastica, si può esaminare un'altra quantità che da informazioni dirette sull'andamento temporale delle fluttuazioni, cioè la *correlazione mediata sul tempo e sull'ensemble*, $C(\tau)$.

$$C(\tau) = \langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t)x(t+\tau) dt \right\rangle$$

Manipolazioni algebriche Si studia quindi l'espressione algebrica della correlazione.

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t)x(t+\tau) dt &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu') e^{i2\pi\nu'(t+\tau)} d\nu' = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu') e^{i2\pi\nu'\tau} d\nu' \int_{-T/2}^{T/2} e^{i2\pi(\nu+\nu')t} dt = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu') e^{i2\pi\nu'\tau} d\nu' \delta_T(\nu + \nu') \end{aligned}$$

dove nella prima uguaglianza è stata usata la definizione della trasformata, nella seconda si è commutato gli integrali sulle frequenze con quello sui tempi⁶ e nella terza si è introdotta la definizione di $\delta_T(\nu + \nu')$:

$$\delta_T(\nu + \nu') = \frac{\sin(\pi T(\nu + \nu'))}{\pi(\nu + \nu')}$$

Usando ora l'importante proprietà che $\delta_T(\nu + \nu') \rightarrow_{T \rightarrow \infty} \delta(\nu + \nu')$ si ottiene:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu) \tilde{x}(-\nu) e^{-i2\pi\nu\tau} d\nu$$

e sfruttando la relazione trovata sopra che lega componenti a frequenza positiva e negativa per trasformate di funzioni reali si ottiene:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\nu) \tilde{x}^*(\nu) e^{-i2\pi\nu\tau} d\nu &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{x}(\nu)|^2 e^{-i2\pi\nu\tau} d\nu = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{x}(\nu)|^2 [\cos(2\pi\nu\tau) - \sin(2\pi\nu\tau)] d\nu = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{\infty} |\tilde{x}(\nu)|^2 [\cos(2\pi\nu\tau)] d\nu \end{aligned}$$

Nell'espressione ottenuta dalle manipolazioni eseguite si introduce infine la media sull'ensemble:

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{\infty} |\tilde{x}(\nu)|^2 [\cos(2\pi\nu\tau)] d\nu \right\rangle = \\ &= \int_0^{\infty} \left\langle \frac{2}{T} \lim_{T \rightarrow \infty} |\tilde{x}(\nu)|^2 \right\rangle [\cos(2\pi\nu\tau)] d\nu = \int_0^{\infty} G(\nu) [\cos(2\pi\nu\tau)] d\nu \end{aligned}$$

Si è quindi dimostrato che la funzione di correlazione è la coseno trasformata di Fourier della densità spettrale. Questa relazione e la sua inversa costituiscono il teorema in oggetto.

⁵E nel penultimo è stato applicato il noto *teorema fisico*, descritto in Nota 4 nella Sezione 2.4.

⁶In sostanza è sempre il *teorema fisico*, perché gli integrali prevedono un limite sugli estremi.

Teorema 3.2.1 (Teorema di Wiener-Khintchine). *Data la densità spettrale $G(\nu)$ e la funzione di correlazione temporale $C(\tau)$, entrambe mediate sui tempi e sull'ensemble, esse sono direttamente legate da una coseno trasformata, come espresso nelle seguenti relazioni:*

$$C(\tau) = \int_0^\infty G(\nu) [\cos(2\pi\nu\tau)] d\nu$$

$$G(\nu) = 4 \int_0^\infty C(\tau) [\cos(2\pi\nu\tau)] d\tau$$

Questo teorema esprime in modo quantitativo l'osservazione intuitiva che un sistema con una risposta veloce, quindi con componenti ad alta frequenza, può rilassare rapidamente all'equilibrio in conseguenza di uno spostamento. Per questo è anche detto *teorema di fluttuazione-dissipazione*, come sarà chiaro nella prossima sezione.

Esempio 3.2.2. Si supponga un andamento esponenziale delle correlazioni, su una scala data da τ_c , tempo tipico di correlazione (è una misura del tempo medio in cui il sistema mantiene lo stato corrente, prima di perderlo e acquisirne uno nuovo casuale).

$$C(\tau) = C(0)e^{-\tau/\tau_c}$$

Dal teorema di Wiener-Khintchine si può derivare la sua densità spettrale:

$$G(\nu) = 4 \int_0^\infty C(0)e^{-\tau/\tau_c} [\cos(2\pi\nu\tau)] d\tau = \frac{4C(0)\tau_c}{1 + (2\pi\nu\tau_c)^2}$$

dove si è usata la relazione:

$$\int_0^\infty e^{-ax} \cos mx dx = \frac{a}{a^2 + m^2}$$

Lo spettro ottenuto per $G(\nu)$ è bianco per frequenze molto più piccole della frequenza di taglio $\nu_c = 1/2\pi\tau_c$, e smorzato dopo essa.

3.2.3 Derivazione microscopica del Teorema di Nyquist

Utilizzando il teorema di Wiener-Khintchine dimostrato nella sezione precedente si può dare una dimostrazione del teorema di Nyquist basata sulle caratteristiche microscopiche della materia.

Si mostrerà inizialmente la dimostrazione supponendo che gli elettroni obbediscano alla statistica di Maxwell-Boltzmann, come nel caso in cui fossero verificate le condizioni per il limite classico, e a partire da questo si dimostrerà che il teorema è ugualmente valido anche nel caso più generale in cui essi obbediscano alla statistica di Fermi-Dirac.

Statistica di Maxwell-Boltzmann

Si consideri un conduttore con n elettroni per unità di volume e di sezione S , lunghezza l , conducibilità σ e resistenza R . Il numero totale degli elettroni sarà quindi $N = Sl n$. Gli elettroni collidono col reticolo con un tempo medio τ_c fra collisioni successive.

Come è stato mostrato nella Sezione 2.6.1 sotto l'applicazione di un campo elettrico E lungo la direzione \mathbf{x} il cambiamento di velocità degli elettroni risulta essere:

$$\langle \Delta v_x \rangle = \frac{eE}{m} \tau_c$$

d'ora in poi sarà omissa il segno di media. La densità di corrente elettrica è quindi:

$$J_x = e \Delta v_x n = e^2 n \frac{\tau_c}{m} E = \sigma E$$

e la resistenza:

$$R = \frac{l}{\sigma S} = \frac{lm}{ne^2 \tau_c S}$$

per cui la legge di Ohm può essere scritta esplicitando le quantità trovate:

$$V = RI = RSJ_x = RSne \Delta v_x = \frac{Re}{l} \sum_{i=1}^N \Delta v_{x,i} = \frac{Re}{l} \sum_{i=1}^N v_{x,i} = \sum_{i=1}^N V_i$$

dove, nella penultima uguaglianza, si sono considerate direttamente le velocità degli elettroni e non le loro variazioni, infatti il contributo in assenza di campo elettrico si annulla sommando su tutte le particelle. La velocità dell'elettrone i -esimo, $v_{x,i}$, e le grandezze V_i e V sono variabili aleatorie.

Poiché le variabili $v_{x,i}$ sono fra loro indipendenti, per cui le fluttuazioni della variabile al V in una banda di frequenza $\Delta\nu$ possono essere scritte:

$$\overline{V_{\Delta\nu}^2} = \left(\frac{Re}{l}\right)^2 \sum_{i=1}^N \overline{v_{x,i,\Delta\nu}^2} = \left(\frac{Re}{l}\right)^2 \sum_{i=1}^N G_i(\nu) \Delta\nu$$

Inoltre considerando che il tempo τ_c descriva bene il tempo di rilassamento degli elettroni la velocità $v_{x,i}$ decadrà esponenzialmente con la distanza temporale τ e si può quindi scrivere per la funzione di correlazione:

$$C_i(\tau) = \left\langle \overline{v_{x,i}(t)v_{x,i}(t+\tau)} \right\rangle = \langle v_{x,i}^2 \rangle \exp(-\tau/\tau_c)$$

e applicando il teorema di Wiener-Khintchine, come nell'Esempio 3.2.2:

$$G_i(\nu) = \frac{4 \langle v_{x,i}^2 \rangle \tau_c}{1 + (2\pi\nu\tau_c)^2} \simeq 4 \langle v_{x,i}^2 \rangle \tau_c$$

avendo utilizzato che nelle condizioni ordinarie $\nu\tau_c \ll 1$. Inoltre all'equilibrio si può applicare il teorema di equipartizione, per cui $m4 \langle v_{x,i}^2 \rangle / 2 = k_B T / 2$ e si ottiene infine:

$$\overline{V_{\Delta\nu}^2} = \left(\frac{Re}{l}\right)^2 \sum_{i=1}^N 4 \frac{k_B T}{m} \tau_c \Delta\nu = n l S \frac{Re^2}{l^2} = \frac{Im}{ne^2 \tau_c S} 4 \frac{k_B T}{m} \tau_c \Delta\nu = 4 R k_B T \Delta\nu$$

cioè il teorema di Nyquist. Inoltre, grazie alla dimostrazione fatta, si è trovato che lo spettro del rumore è approssimativamente piatto fino alla frequenza di taglio $\nu_c = 1/2\pi\tau_c$ (si veda l'Esempio 3.2.2).

Statistica di Fermi-Dirac

Si dimostrerà che a causa del secondo principio il meccanismo che genera la conduzione non è importante per il teorema di Nyquist.

Si consideri un circuito fatto da due resistenze, una che obbedisce alla statistica di Boltzmann R_{BM} e una che obbedisce alla statistica di Fermi R_{FD} , analogo a quello descritto nella Sezione 3.2.1. Come dimostrato in tale sezione la tensione di rumore $\overline{V_{MB,\Delta\nu}^2}$ sarà data dalla relazione appena trovata per la statistica di Maxwell-Boltzmann. La corrente prodotta nel circuito sarà:

$$\overline{I_{MB,\Delta\nu}^2} = \frac{\overline{V_{MB,\Delta\nu}^2}}{(R_{MB} + R_{FD})^2}$$

e la potenza dissipata in R_{FD} sarà $P_{FD,\Delta\nu} = R_{FD} \overline{I_{MB,\Delta\nu}^2}$. Supponendo che la resistenza R_{FD} generi a sua volta una tensione di rumore, $\overline{V_{FD,\Delta\nu}^2}$ si ottiene che la potenza dissipata nella resistenza R_{MB} è:

$$P_{MB,\Delta\nu} = R_{MB} \overline{I_{FD,\Delta\nu}^2} = \frac{R_{MB} \overline{V_{FD,\Delta\nu}^2}}{(R_{MB} + R_{FD})^2}$$

ma per il secondo principio nessuna delle due resistenze può essere scaldata a spese dell'altra, per cui le due potenze devono essere uguali, si ha dunque:

$$\frac{\overline{V_{FD,\Delta\nu}^2}}{R_{FD}} = \frac{\overline{V_{MB,\Delta\nu}^2}}{R_{MB}} = 4k_B T \Delta\nu$$

per cui l'affermazione fatta sull'indipendenza dal meccanismo di conduzione è dimostrata (se anziché indicare tutto con FD si fosse indicato con X per un meccanismo generico sarebbe stato lo stesso: non si è mai usata alcuna proprietà della distribuzione di Fermi).

3.2.4 Shot noise

Il rumore termico è la sorgente principale in esperimento a bassa frequenza, ma un'altra sorgente importante è quella dovuta alla natura corpuscolare degli elettroni, per cui la corrente, per valori piccoli, appare come una funzione discontinua nel tempo, poiché è possibile distinguere il contributo dei singoli elettroni. Tale rumore è detto *shot noise*.

Sia n il numero di elettroni che raggiunge il rivelatore nel tempo T_m , che caratterizza il tipo di misura con cui viene determinata la corrente, e I la corrente che scorre entro questo lasso di tempo.

Se $\langle n \rangle$ è la media di n sull'ensemble allora la corrente media è:

$$\langle I \rangle = \langle n \rangle \frac{e}{T_m}$$

e anche la varianza di I sarà associata nello stesso modo a quella di n .

Si immagini di dividere l'intervallo temporale T_m in N parti uguali, e poiché si è in regime di corrente debole si può supporre che in ogni intervallino si possa verificare al più un evento di passaggio di un elettrone. Sia dunque p la probabilità che nell'intervallino passi un elettrone, la probabilità che in T_m ne passino n è quindi data dalla distribuzione binomiale:

$$P(n, T) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

Facendo il limite $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$ con $Np = \langle n \rangle$ costante, si ottiene dalla distribuzione binomiale una distribuzione di Poisson, la cui probabilità è espressa da:

$$P(n, T) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}$$

si ha inoltre nella distribuzione di Poisson:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle$$

per cui si trova per la corrente (moltiplicando la precedente per $(e/T_m)^2$):

$$\langle (\Delta I)^2 \rangle = \frac{e \langle I \rangle}{T_m}$$

Si noti che se la carica non fosse discretizzata, cioè nel limite $e \rightarrow 0$, questo rumore sarebbe assente.

Distribuzione spettrale

Per calcolare $G_I(\nu)$ si utilizza un modello di variabile stocastica $I_{T_m}(t)$ che rappresenta la corrente al tempo t e riproduce la conduzione nell'intervallo T_m . Tale variabile casuale è composta da eventi individuale di passaggio di singoli elettroni, distribuiti a tempi t_i casuali entro l'intervallo totale di misura T_m .

Tutti gli eventi individuali sono identici fra loro, e quindi descritti dalla stessa funzione $F(t)$, si può quindi scrivere:

$$I_{T_m}(t) = \sum_{i=1}^n F(t - t_i)$$

con

$$\int_{-\tau_c/2}^{\tau_c/2} = e$$

dove τ_c è il tempo di correlazione associato al passaggio di un singolo elettrone. Si ha dunque:

$$\langle I \rangle = \frac{1}{T_m} \left\langle \int_0^{T_m} I_{T_m}(t) dt \right\rangle$$

La correlazione sarà quindi:

$$C(\tau) = \overline{\langle I_{T_m}(t) I_{T_m}(t + \tau) \rangle} = \overline{\left\langle \sum_{i=1}^n F(t - t_i) \sum_{j=1}^n F(t + \tau - t_j) \right\rangle} = \sum_{i=1}^{\langle n \rangle} \overline{F(t) F(t + \tau)}$$

dove si è utilizzato che le correnti associate ai singoli elettroni sono indipendenti.

Dato che la correlazione temporale è determinata dalla scala temporale τ_c di ciascun elettrone il teorema di Wiener-Khintchine afferma che la distribuzione spettrale $G_I(\nu)$ si estende su un intervallo di frequenze dell'ordine di $1/\tau_c$ (è l'espressione del principio di indeterminazione per trasformate di Fourier). Poiché il tempo di correlazione τ_c è molto breve il rumore shot ha praticamente uno spettro bianco, infatti la formula per la varianza della corrente corrisponde ad un rumore bianco rivelato in un intervallo di frequenza $1/T_m$.

Si ottiene infine per la densità spettrale:

$$G_I(\nu) = 2e \langle I \rangle$$

per cui si trova che questo rumore è più grande del rumore Johnson se la tensione ai capi della resistenza è superiore a $2k_B T/e$, cioè 50mV a temperatura ambiente.

Ossevezione (Indipendenza dei portatori). Lo shot noise è stato derivato nell'ipotesi che le cariche contribuiscano in modo indipendente. Questa indipendenza è verificata in sistemi come i diodi a giunzione (in cui le cariche passano attraverso una barriera), ma non nel caso di conduttori metallici, dove esistono correlazioni a lungo raggio fra i portatori di carica.

Ossevezione (Unificazione al rumore Johnson). È possibile trattare in modo unificato i rumori termico e shot, per cui si ottiene che il rumore è del tipo shot quando la lunghezza del dispositivo è minore del libero cammino medio degli elettroni, per cui essi contribuiscono in modo indipendente, mentre diventa di tipo termico nel caso opposto.

3.3 Bibliografia

Questa sezione è stata interamente tratta dal testo di *E. Arimondo*, anche se spesso le notazioni usate sono leggermente diverse, e si è cercato di uniformare la terminologia al resto delle dispense, quindi di adattarla al linguaggio impiegato nel testo di *D.L. Goodstein*.

Capitolo 4

Cristalli

In questo capitolo viene affrontato il tema dei solidi. Questa affermazione però apre uno spettro fin troppo ampio in confronto agli argomenti che verranno trattati, nei quali si discuterà delle proprietà dovute a un qualche tipo di reticolo cristallino.

Da qui il nome del capitolo.

4.1 Il dilemma della capacità termica

La spiegazione dell'andamento con la temperatura della capacità termica dei solidi, illustrata in Figura 4.1, è uno dei successi della teoria quantistica, ottenuto già nell'ambito della *old quantum theory*.

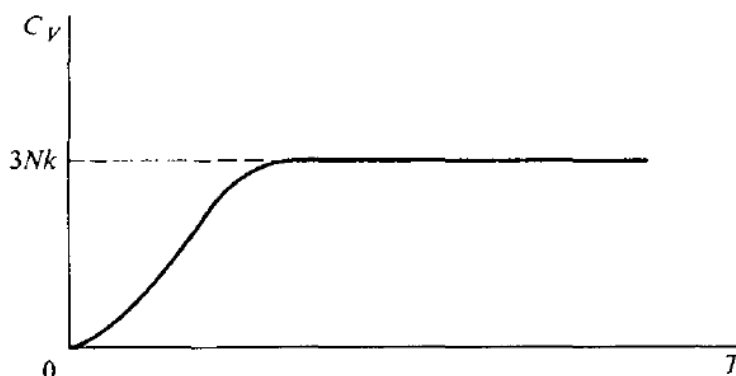


Figura 4.1

Si procederà esponendo i vari passaggi dell'evoluzione della teoria che sono stati compiuti storicamente: il teorema di equipartizione, il modello di Einstein e infine quello di Debye.

4.1.1 Teorema di equipartizione

Per studiare il comportamento degli atomi in un reticolo cristallino si introduce innanzi tutto l'*approssimazione di campo medio*.

Definizione 4.1.1 (Campo medio). Si chiama *approssimazione di campo medio* (o *teoria*) un metodo che prevede di considerare, anziché per ogni particella le interazioni con ogni altra particella del sistema, solo un contributo mediato su tutte le altre particelle e incluso nella forma di un potenziale esterno in cui si trovi la singola particella in esame.

Nel caso in esame si considererà per ogni atomo del reticolo un potenziale efficace che lega il singolo atomo alla sua posizione di equilibrio. Sia quindi \mathbf{r} il vettore che indica lo spostamento dalla posizione di equilibrio, e u il potenziale efficace. Poiché nella posizione di equilibrio non ci sono forze non bilanciate allora:

$$\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}} = 0 \quad \frac{\partial^2 u}{\partial \mathbf{r}^2} > 0$$

per cui si può espandere il potenziale efficace nel modo seguente:

$$u = u_0 + \frac{\alpha}{2} \mathbf{r}^2$$

con $\alpha = (\partial^2 u / \partial \mathbf{r}^2)_{\mathbf{r}=0} > 0$. Con u_0 negativo, perché è l'energia di legame degli atomi ai siti di reticolo.

Da tale potenziale si ottiene la legge di dispersione:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = u_0 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\alpha \mathbf{r}^2}{2}$$

Per cui si ottiene per la funzione di partizione di singola particella:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{((2\pi\hbar))^3} \int \cdots \int \exp\left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{k_B T}\right] d^3p d^3r = \\ &= \frac{\exp(-u_0/k_B T)}{((2\pi\hbar))^3} \left[\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \right]^3 \left[\int \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2k_B T}\right) dx \right]^3 \end{aligned}$$

Coefficienti a parte i due integrali che compaiono nell'espressione precedente sono identici:

$$\int \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2k_B T}\right) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\alpha}\right)^{1/2} \int \eta^{1/2} e^{-\eta} d\eta$$

Riguardo i limiti di integrazione si nota che mentre per gli impulsi sono possibili tutti i numeri reali, per le posizioni ci si dovrebbe limitare ad una piccola area attorno alla posizione di equilibrio, che è quella in cui si è effettuato lo sviluppo.

Questo non è strettamente rilevante, infatti l'esponenziale si smorza fortemente anche per spostamenti non troppo grandi, per cui si può integrare anche qui da $-\infty$ a $+\infty$.

Si ha quindi per Z_1 :

$$Z_1 = A(k_B T)^3 \exp\left(-\frac{u_0}{k_B T}\right)$$

con A una costante (in cui è inclusa fra le altre cose la sesta potenza di $\int_0^\infty \eta^{1/2} e^{-\eta} d\eta$).

Nonostante le considerazioni fatte nella Sezione 1.3.3 riguardo alle particelle identiche, qui non si hanno effetti di questo tipo poiché le particelle possono essere distinte in base al sito del reticolo che occupano. Per cui:

$$Z = Z_1^N = A^N (k_B T)^{3N} \exp\left(-\frac{Nu_0}{k_B T}\right)$$

da cui si ricava l'energia libera:

$$F = -k_B T \log Z = Nu_0 - 3Nk_B T \log k_B T - Nk_B T \log A$$

e quindi l'entropia:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk_B \log k_B T + 3Nk_B - Nk_B \log A$$

e infine la capacità termica e l'energia:

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk_B \\ E &= F + TS = 3Nk_B T + Nu_0 \end{aligned}$$

I risultati ottenuti sono molto semplici e altrettanto chiari: l'energia è data dalla somma delle energie di legame di tutti gli atomi più il contributo termico per tutti i gradi di libertà.¹

Allo stesso modo la capacità termica è la somma dei contributi dei vari gradi di libertà, 6 per ogni particella: 3 traslazionali e 3 vibrazionali. Il fatto più rilevante è che questo contributo sia pari a $\frac{1}{2}k_B$ per ogni grado di libertà, indipendentemente dalla tipologia e dai dettagli del modello, per cui le costanti non entrano in gioco.

Questo è il contenuto del *teorema di equipartizione*.

Esempio 4.1.1 (Gas ideale). Nel modello di gas ideale i gradi di libertà erano solo 3, quelli traslazionali, e infatti la capacità termica trovata era $\frac{3}{2}Nk_B$.

Questo risultato è in accordo con i dati sperimentali ad alte temperature, ma non descrive l'andamento mostrato in Figura 4.1 per basse T .

¹La capacità termica trovata è nota come *legge di Dulong-Petit*.

4.1.2 Modello di Einstein

Il modello di Einstein è anch'esso una teoria di campo medio, in cui si considera un insieme di $3N$ oscillatori armonici indipendenti, esattamente come nel caso precedente.

L'unica differenza nelle ipotesi di partenza è nell'introduzione di un concetto quantistico: la *quantizzazione dei livelli energetici* del singolo oscillatore.

Quanto scritto sopra si traduce in una enumerazione delle possibili energie del singolo oscillatore armonico:

$$\varepsilon_\omega = (n + 1/2)\hbar\omega + u_0/3 = \varepsilon_{0\omega} + n\hbar\omega$$

$$\text{con} \quad \varepsilon_{0\omega} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{u_0}{3}$$

dove $\varepsilon_{0\omega}$ è l'energia del fondamentale. Come nel paragrafo precedente la frequenza è la stessa per tutti gli oscillatori.

La funzione di partizione del singolo oscillatore è:

$$Z_{1\omega} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{0\omega}}{k_B T}\right) \sum_n \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^n = \frac{\exp(-\varepsilon_{0\omega}/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}$$

Poiché i $3N$ oscillatori armonici sono tutti identici e indipendenti è sufficiente trovare le proprietà termodinamiche di singolo oscillatore, le altre si ottengono per estensività:

$$F_{1\omega} = -k_B T \log Z_{1\omega} = \varepsilon_{0\omega} + k_B T \log \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]$$

$$S_{1\omega} = -k_B \log \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] + \frac{\hbar\omega}{T} \frac{\exp(-\hbar\omega/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}$$

$$E_{1\omega} = F_{1\omega} + T S_{1\omega} = \varepsilon_{0\omega} + \bar{n}\hbar\omega$$

$$\bar{n} = \frac{\exp(-\hbar\omega/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$$

si noti che \bar{n} coincide con il numero di occupazione medio di ogni stato di singola particella di un gas di Bose degenerare ($\mu = 0$); questa corrispondenza non è casuale.

Quindi per valutare le proprietà termodinamiche dell'intero sistema si moltiplicano per $3N$ quelle trovate per il singolo oscillatore. In particolare, per la capacità termica:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\partial E_{1\omega}}{\partial T} \right)_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega_E/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1]^2}$$

dove si è indicata con ω_E la frequenza propria degli oscillatori, che sarà una proprietà del materiale. Si definisce frequentemente la temperatura di Einstein Θ_E :

$$k_B \Theta_E = \hbar\omega_E$$

in termini della quale si può riscrivere l'espressione della capacità termica.

Ad alte temperature, $T \gg \Theta_E$, si ha per la capacità termica, approssimando al primo ordine:

$$C_V \rightarrow 3N k_B$$

cioè il risultato classico. Nel limite opposto si ottiene invece:

$$C_V \rightarrow 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)$$

cioè che $C_V \rightarrow_{T \rightarrow 0} 0$, che è in accordo con quanto mostrato in Figura 4.1.

Questo risultato poteva essere previsto dalla meccanica quantistica: a temperatura $T \rightarrow 0$ il sistema si trova nel fondamentale, e la probabilità di eccitazione va a 0 con la temperatura, poiché $\partial S / \partial T$ è finito.

Il modello di Einstein presenta un paio di incongruenze rispetto alle proprietà di un cristallo reale:

- La capacità termica si annulla troppo rapidamente per $T \rightarrow 0$, infatti in questo limite si trova sperimentalmente:

$$C_V \propto T^3$$

Il fatto che il modello di Einstein presenti un andamento esponenziale è dovuto alla struttura dei livelli energetici, in particolare alla presenza di un *gap* finito tra il fondamentale e il primo eccitato. A causa di questa separazione se l'energia termica a disposizione diminuisce la probabilità di eccitazione decresce esponenzialmente, e quindi anche la capacità termica.

- L'altro problema è dato dai parametri del materiale u_0, ω_E . In una teoria di campo medio consistente queste quantità non possono dipendere dalla spaziatura tra gli atomi, poiché se così fosse il moto di un atomo influenzerebbe il vicino ed essi non sarebbero indipendenti.

La spaziatura tra gli atomi non è altro che l'inverso della densità, e la richiesta che i parametri non dipendano dalla densità, e quindi dal volume se il numero di particelle è fissato, implica che:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = 0$$

poiché la F dipende solo dalla F di singolo oscillatore, che contiene solo l'informazione sui parametri, e dal numero di oscillatori presenti.

Analogamente la compressibilità isoterma diverge:

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = - \left[V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \right]^{-1}$$

Ovviamente in un cristallo reale il potenziale su un atomo dipende dalla posizione dei vicini, e quindi non sono indipendenti. La cosa inattesa è che migliorando il modello per risolvere il secondo punto anche il comportamento della capacità termica diventa quello corretto.

Si consideri un cristallo a temperatura nulla: esso sarà nel fondamentale e i suoi atomi saranno disposti in un reticolo regolare per minimizzare l'energia. Non appena si inserisce un minimo di energia nel sistema, aumentando così la temperatura, ogni possibile tipo di eccitazione ne acquisirà una parte proporzionale a $e^{-\mathcal{E}/k_B T}$, dove \mathcal{E} è l'energia dell'eccitazione, e quindi ognuna contribuirà alla capacità termica con un termine proporzionale a $e^{-\mathcal{E}/k_B T}$. Per cui più piccola sarà \mathcal{E} , più grande sarà il contributo alla capacità termica.

Si cerca quindi di costruire il primo livello eccitato del sistema, che sarà quello che maggiormente contribuirà alla capacità termica.

Si immagini di spostare un atomo dalla sua posizione di equilibrio: questo aumenterà la sua energia e quella dei suoi vicini. Per ottenere una configurazione a energia più bassa si può pensare di spostare anche i vicini in modo solidale, e quindi i loro vicini, ... Se si estende questo procedimento a tutto il cristallo si è semplicemente spostato il suo centro di massa, senza modificare le posizioni relative, e quindi l'energia del sistema (in assenza di campi esterni ci sarà invarianza per traslazioni globali).

Per ottenere un risultato significativo anziché spostare solidalmente ogni atomo e i suoi vicini si può applicare ai vicini uno spostamento coerente, ma leggermente ridotto, in modo che le distanze relative cambino poco fra primi vicini. Più esplicitamente, si pensi a un cristallo unidimensionale finito: si tengono fermi gli estremi, e partendo da uno dei due si aumenta gradualmente lo spostamento di ogni atomo dalla sua posizione di equilibrio, per poi diminuirlo non appena superata la metà.

In questo modo si ottengono le onde sonore nei cristalli.

Dal risultato ottenuto si evince che la capacità termica a bassa temperatura è dominata dai modi collettivi del sistema, piuttosto che da quelli incoerenti come nel caso del modello di Einstein.

Si possono pensare questi modi organizzati come nel caso del modello di Einstein: un insieme di $3N$ oscillatori indipendenti, ciò che differisce dal caso precedente è che la frequenza non è unica, ma dipende dal modo considerato.

Definizione 4.1.2 (Modi normali). I modi collettivi descritti sono detti *modi normali* e sono quelli che diagonalizzano l'Hamiltoniano del sistema (proprio per questo sono indipendenti).

Le proprietà termodinamiche saranno quindi saranno calcolate in modo simile a quelle del modello di Einstein, ma per ottenere il risultato sarà necessario conoscere la distribuzione in frequenza dei modi normali.

$$F = E_0 + k_B T \sum_{\alpha} \log \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{k_B T} \right) \right]$$

$$E = E_0 + \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha}$$

con $\bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_{\alpha} / k_B T) - 1}$

Numero di modi normali

Il modo più corretto per capire quanti modi normali ci siano è esaminare la struttura delle equazioni, e si ottiene facilmente che se le equazioni in campo medio hanno $3N$ soluzioni, corrispondenti al numero di oscillazioni indipendenti, allora modificando le equazioni si otterranno soluzioni più complicate, ma il numero sarà sempre lo stesso per

i teoremi generali sulla teoria delle equazioni differenziali lineari.

C'è un altro modo però per ottenere tale numero nel caso del modello considerato, esaminando il limite per alte T , cioè il limite classico.

In tale limite il sistema soddisfa le ipotesi del teorema di equipartizione, e quindi studiando il valore dell'energia:

$$\begin{aligned}\bar{n}_\alpha &\simeq \frac{k_B T}{\hbar \omega_\alpha} \implies \bar{n}_\alpha \hbar \omega_\alpha \simeq k_B T \implies \\ &\implies E \simeq E_0 + \tilde{N} k_B T\end{aligned}$$

è lo stesso teorema di equipartizione a imporre $\tilde{N} = 3N$, dove \tilde{N} è il numero di modi normali.

4.1.3 Modello di Debye

Quanto detto nella Sezione 4.1.2 a proposito delle onde sonore è alla base del modello di Debye. Si procederà quindi ricavando prima la legge di dispersione per basse frequenze, in modo da poter determinare il comportamento a bassa temperatura della capacità termica.

Legge di dispersione per onde lunghe

Nei cristalli le onde sonore hanno 3 polarizzazioni, due trasverse e una longitudinale, cui corrispondono anche due diverse velocità c_t e c_l . Per semplificare la trattazione si considererà solamente quella longitudinale. Il risultato ottenuto sarà comunque applicabile esattamente per i liquidi².

Poiché si sta cercando il comportamento delle onde lunghe si può trascurare la struttura atomica, e considerare il mezzo come un continuo.

Dalla legge di Newton si ricava:

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \rho \frac{\partial v}{\partial t} = 0$$

mentre dalla conservazione della massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial x} = 0$$

dove in entrambe ρ è la densità, P la pressione, t il tempo, x la coordinata spaziale e v la velocità.

Poiché si cerca il comportamento per piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio è utile definire le equazioni proprio in termini di queste variazioni:

$$\begin{aligned}P &= P_0 + P' \\ \rho &= \rho_0 + \rho' \\ v &= v'\end{aligned}$$

e scrivendo le equazioni al prim'ordine in questi spostamenti (cioè eliminando i termini in cui compaiono più di un fattore primao):

$$\begin{cases} \frac{\partial P'}{\partial x} + \rho_0 \frac{\partial v'}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial v'}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Si hanno perciò tre incognite e due equazioni. Per risolvere questo problema si considera quindi che la densità sia una funzione della sola pressione $\rho \equiv \rho(P)$, e di conseguenza:

$$\rho = \rho(P_0) + \frac{\partial \rho}{\partial P} P' \implies \rho' = \frac{\partial \rho}{\partial P} P' = \frac{1}{c^2} P'$$

dove si è definito³:

$$c^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{1}{K \rho}$$

Nell'equazione di stato la densità dipende sia dalla pressione che dalla temperatura. ignorare la dipendenza dalla temperatura corrisponde a ignorare la differenza tra C_P e C_V , o tra K_T e K_S , che è una buona approssimazione

²Essi non hanno polarizzazioni trasverse, perché gli strati scorrono l'uno sull'altro.

³Si ha infatti:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{N,T/S} = \left(\frac{\partial N/V}{\partial P}\right)_{N,T/S} = -\frac{N}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T/S} = \rho K_{T/S}$$

per i mezzi continui, dove le compressibilità sono piccole⁴. Perciò il K che appare nell'espressione precedente è indifferente quale sia.

Si ottengono quindi le equazioni:

$$\begin{cases} c^2 \frac{\partial \rho'}{\partial x} + \rho_0 \frac{\partial v'}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial v'}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

e prendendo $\partial/\partial x$ della prima e $\partial/\partial t$ della seconda e sottraendo si ha:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0$$

che è la nota equazione di D'Alembert che ammettono soluzioni propaganti con una legge di dispersione lineare.

$$\omega = \pm c q$$

Si ottiene infine che ω assume un insieme di valori discreto, determinato dall'insieme di valori discreto che può assumere q , fissando, ad esempio, condizioni periodiche al contorno:

$$\rho'(x=0) = \rho'(x=L)$$

che implicano per q :

$$q = \frac{2\pi}{L} n$$

dove n è un numero intero, limitato dall'alto (se avessimo la legge di dispersione esatta il limite sarebbe fissato dal passo reticolare, ma poiché si sta trattando il caso di onde lunghe il limite è fissato dagli estremi di validità dell'approssimazione).

Capacità termica e proprietà termodinamiche

Si applica quindi il risultato trovato per la legge di dispersione, distinguendo però le tre polarizzazioni. Per farlo si indica la generica velocità con c_i , $i = l, t$.

Poiché il numero di modi per ogni polarizzazione è molto grande, dell'ordine di N , le somme possono essere convertite in integrali, per cui anche l'enumerazione dei modi va trasformata in una densità di modi.

Per l'enumerazione si aveva:

$$\mathbf{q} = \left(\frac{2\pi}{L} \right) \mathbf{n}$$

con $\mathbf{n} = n_1 \hat{\mathbf{x}} + n_2 \hat{\mathbf{y}} + n_3 \hat{\mathbf{z}}$

e poiché il cristallo immaginato ha dimensione L per ogni lato si ha $V = L^3$. Il numero di modi compreso tra \mathbf{n} e $\mathbf{n} + d\mathbf{n}$, cioè $d\mathbf{n}$, è quindi un differenziale tridimensionale $d\mathbf{n} = d^3 n$.

Il numero di modi compresi tra \mathbf{q} e $\mathbf{q} + d\mathbf{q}$ è:

$$\begin{aligned} d^3 n &= \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 q \implies \\ \implies d^3 n &= \frac{4\pi V q^2 dq}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

in cui nella seconda si è assunto che il solido sia isotropo.

Dalla legge di dispersione si ottiene infine:

$$\rho_i(\omega) d\omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} q(\omega)^2 dq(\omega) = \frac{4\pi V}{(2\pi c_i)^3} \omega^2 d\omega$$

La densità di modi ha lo stesso ruolo che la densità di stati di singola particella aveva nel Capitolo 2. La differenza principale tra i due casi sta proprio nella legge di dispersione, che implica una diversa densità, esattamente come si era trovato nell'Esempio 1.3.3.

Inoltre il ruolo del numero di particelle nello stato (numero di occupazione) è qui assunto dal numero di eccitazioni di un certo oscillatore.

⁴Nella Sezione 1.2.5 si è trovato infatti che la differenza delle capacità termiche è proporzionale al quadrato di $(\partial V/\partial T)_P$.

Tutte queste analogie portano a definire l'eccitazione elementare come una particella, o meglio una *quasiparticella* (vedi Sezione 1.3.3), e trattare l'insieme degli oscillatori come un gas perfetto di eccitazioni non interagenti: nei cristalli sono dette *fononi*.

Se il cristallo è isotropo le due polarizzazioni trasverse hanno la stessa velocità di propagazione, e sommando sulle tre polarizzazioni si ottiene:

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega$$

e definendo:

$$\frac{3}{\tilde{c}^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}$$

si ha:

$$\rho(\omega) = \frac{12\pi V}{(2\pi\tilde{c})^3} \omega^2$$

La formula trovata è stata ricavata assumendo la legge di dispersione per onde lunghe, quindi è valida solo nel limite di bassa frequenze, ma a bassa temperatura, cioè se ω è abbastanza grande tale che:

$$\hbar\omega \gg k_B T$$

allora è il numero di eccitazioni a essere esponenzialmente smorzato (vedi Sezione 4.1.2), per cui anche estendendo l'integrale fino a ∞ si commette un errore piccolo.

Si ha quindi per l'energia:

$$E_{th} = \int_0^\infty \hbar\omega \rho(\omega) d\omega = \frac{12\pi V}{(2\pi\tilde{c})^3} \hbar \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \frac{12\pi V}{(2\pi\hbar\tilde{c})^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

L'integrale definito può essere valutato e risulta essere pari a $\pi^4/15$.

La cosa più importante è che la dipendenza dell'energia è $E \propto T^4$ e di conseguenza $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \propto T^3$, cioè l'andamento sperimentalmente verificato.

Si sono trascurati del tutto i modi ad alta frequenza, per cui non è stata neanche trovata la legge di dispersione. Essi però non contribuiscono sostanzialmente in nessuno dei due limiti: per basse temperature sono coinvolti solo i modi a bassa frequenza, perché quelli ad alta frequenza sono congelati, mentre per temperature alte il teorema di equipartizione impone che l'unica informazione rilevante sia il numero di modi.

Per questo è naturale raccordare i due andamenti semplicemente estendendo il limite di validità della densità di modi e considerando $\rho(\omega) \propto \omega^2$ fino a una certa frequenza massima ω_m fissata da:

$$3N = \int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega$$

tale interpolazione è proprio ciò che viene chiamato *modello di Debye*.

La frequenza massima ω_m è come ω_E nel modello di Einstein una proprietà del materiale, e può essere espresso per mezzo della velocità media di propagazione del suono e della densità del materiale:

$$\omega_m = 2\pi\tilde{c} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}$$

Si sarebbe potuto decidere di porre il cutoff in un altro modo, ad esempio facendolo in modo ditinto per ogni polarizzazione, che va pure bene, ma a questo livello è una complicazione non necessaria.

Come nel caso di Einstein anche qui si può definire una temperatura caratteristica, detta *temperatura di Debye* Θ_D :

$$\hbar\omega_m = k_B \Theta_D$$

e riportando in un grafico (come in Figura 4.2) C_V/Nk_B contro T/Θ_D si ottiene un andamento universale, coerente con i dati sperimentali, contrariamente alla Figura 4.1.

Per evidenziare la natura quasiparticellare dei fononi si descrivono in termini delle stessa grandezze tipiche delle particelle:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \hbar\omega & p &= \hbar q \\ \varepsilon &= \tilde{c}p & \rho(\varepsilon)d\varepsilon &= 3 \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} p^2 dp \iff \rho(\varepsilon) = \frac{12\pi V}{(2\pi\tilde{c})^3} \varepsilon^2 \end{aligned}$$

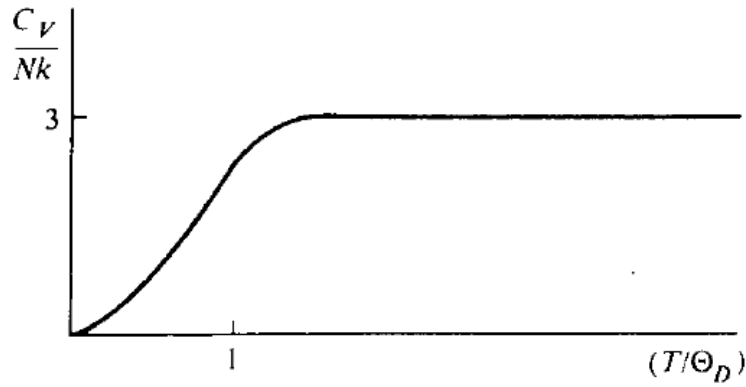


Figura 4.2

il fattore 3 è inserito nell'ultima equazione per contare le polarizzazioni, e corrisponde in modo non ancora evidente alla degenerazione di spin.

Non ci sono limiti all'occupazione di un dato stato per i fononi, quindi essi seguono la statistica di Bose. Il numero di particelle non è fissato, ma libero di fluttuare ed esso cerca di minimizzare l'energia libera, per cui:

$$\mu_{ph} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{ph}} \right)_{T,V} = 0$$

per cui i fotoni si comportano come il *vapore di Bose*, cioè la parte non condensata di un gas totalmente degenere, da cui il numero di occupazione è:

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\epsilon/k_B T) - 1}$$

Si possono quindi usare le formule del gas perfetto per trovare le proprietà termodinamiche. Si esprime innanzi tutto la densità di stati in funzione della temperatura di Debye piuttosto che della velocità del suono:

$$\left. \begin{aligned} \rho(\epsilon) &= A\epsilon^2 \\ 3N &= \int_0^{k_B \Theta_D} \rho(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \right\} 3N = A \int_0^{k_B \Theta_D} \epsilon^2 d\epsilon \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \rho(\epsilon) = \frac{9N}{(k_B \Theta_D)^3} \epsilon^2$$

per cui si ha per l'energia:

$$E_{th} = \int_0^{k_B \Theta_D} \epsilon \rho(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{k_B \Theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

dove l'ultimo integrale dipende da T tramite l'estremo superiore, e in generale non può essere fatto analiticamente. A basse temperature, cioè $T \ll \Theta_D$ il limite superiore può essere rimpiazzato da $+\infty$ e si ottiene:

$$E_{th} = \frac{3}{5} \pi^4 Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

mentre nel limite opposto $T \gg \Theta_D$ il denominatore dell'integrando può essere espanso e $e^x - 1 \simeq x$, per cui l'integrale diventa facilmente svolgibile e si ottiene:

$$E_{th} = 3Nk_B T$$

che verifica la coerenza con quanto imposto.

Fotoni

Le stesse considerazioni applicate al caso dei fononi possono essere applicate al caso dei *fotoni*, applicando la sostituzione:

$$\frac{3}{c^3} \rightarrow \frac{2}{c^3}$$

dove c è la velocità della luce. Questa sostituzione è necessaria perché cambia il "*mezzo di propagazione*" (in particolare nel caso dei fotoni manca del tutto) e le polarizzazioni possibili: i fotoni possono essere polarizzati solo trasversalmente.

Potenziale chimico Nel caso dei fotoni è più intuitivo il significato del potenziale chimico nullo: se consideriamo come sistema un gas di fotoni, allora un qualche *corpo nero* è in grado di assorbire i fotoni che riceve a qualunque frequenza, e rimetterne altri a frequenze diverse da quelli ricevuti, e quindi anche in numero diverso. Per cui l'energia, o l'energia libera, non hanno una relazione diretta con il numero di particelle, per cui si può aumentare o diminuire il numero di particelle senza indurre variazioni nei potenziali termodinamici, da cui la condizione per μ .

Legge di dispersione I risultati ottenuti nel caso dei fotoni erano validi a bassa temperatura, perché la legge di dispersione trovata è valida solo nel regime di onde lunghe. Per i fotoni invece la legge di dispersione è esatta, essa deriva dall'elettrodinamica covariante.

Si danno dunque le seguenti definizioni:

Definizione 4.1.3 (Emissività). L'*emissività* e_ν è l'energia emessa per unità di superficie emessa in un intervallo di frequenza ν e $\nu + d\nu$.

Definizione 4.1.4 (Assorbività). L'*assorbività* a_ν è la frazione di energia incidente assorbita per unità di superficie in un intervallo di frequenza ν e $\nu + d\nu$.

Per qualunque corpo si ha che $a_\nu \leq 1$, mentre:

Definizione 4.1.5 (Corpo nero). Un *corpo nero* è un corpo la cui assorbività è massima, cioè $a_\nu = 1 \forall \nu$

Si può dimostrare, applicando il secondo principio, che il rapporto fra emissività e assorbività è una funzione della sola temperatura, indipendente dal tipo di corpo. Per cui l'emissività di qualunque corpo è minore di quella di corpo nero, inoltre la determinazione di quest'ultima fissa il rapporto dell'emissività di ogni corpo con la propria assorbività, dato che quella di corpo nero è nota.

Applicando la sostituzione scritta all'inizio di questa sezione alle formule dei fononi si ottengono:

$$u = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(2\pi\hbar)^3 c^3} T^4$$

$$c_V = \frac{du}{dT} = \frac{32\pi^5 k_B^4}{15(2\pi\hbar)^3 c^3} T^4$$

Si nota esplicitamente che si può ottenere la densità di energia per unità di frequenza nel seguente modo⁵:

$$u_\omega(\omega, T) = \hbar\omega \frac{\rho(\omega)}{V} \bar{n}(\omega) = \hbar\omega \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$$

che prende il nome di *distribuzione di Planck*.

Si noti che la distribuzione di Planck in funzione della lunghezza d'onda prenderebbe invece la forma:

$$u_\omega(\omega, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1}$$

essa ha un massimo per:

$$\lambda_m T \simeq \frac{hc}{k_B} \frac{1}{4.965} \simeq 2897 \mu\text{m K}$$

Questa relazione è nota come *legge di spostamento di Wien*.

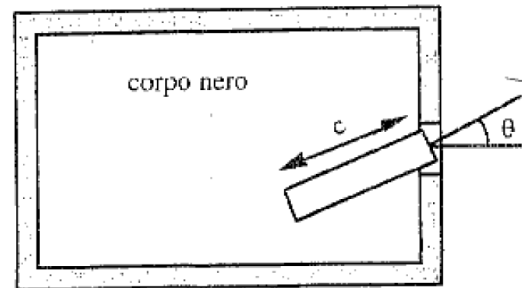


Figura 4.3

In realtà ciò che si misura sperimentalmente è la quantità di energia emessa per unità di area e per unità di tempo da una cavità al cui interno si trova la radiazione di corpo nero, cioè l'emissività del corpo nero $e_\nu(\nu, T)$.

Se $c \cos \theta$ è il volume occupato dai fotoni che escono sotto l'angolo θ nell'unità di tempo da una superficie unitaria (vedi Figura 4.3), l'emissività è:

$$e_\nu(\nu, T) = u_\nu \int c \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = u_\nu \frac{c}{4}$$

e l'energia totale emessa per unità di tempo:

$$e_\nu(\nu, T) = \int_0^\infty u_\nu \frac{c}{4} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4$$

ed è nota come *legge di Stefan*, mentre σ è la *costante di Stefan-Boltzmann*.

⁵Si scrive tutto in funzione di ω anziché di ν , in modo da rendere più immediato il confronto con le formule precedenti.

4.2 Proprietà geometriche dei cristalli

Nella precedente sezione si è discusso della capacità termica dei cristalli, ma si è quasi sempre fatto riferimento a teorie di campo medio, e l'unico modello introdotto è quello di cristallo unidimensionale.

Non si è quindi fatto uso di specifiche proprietà geometriche dei cristalli, ma solo del fatto che gli atomi siano spazialmente vincolati al sito che occupano. Si procede dunque in questa sezione a prenderà in esame più in dettaglio quali siano le proprietà geometriche dei cristalli.

4.2.1 Reticoli di Bravais

I cristalli sono caratterizzati da una periodicità discreta, che si realizza in una proprietà fondamentale. Per definirla si consideri un punto \mathbf{r} , tutti i punti associati da specifici vettori di traslazione $\boldsymbol{\tau}_n$ sono ad esso equivalenti, cioè indistinguibili.

Il senso di questa affermazione è che dato qualunque punto

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_n$$

tutte le osservabili fisiche assumono lo stesso valore in \mathbf{r} e \mathbf{r}' .

La proprietà fondamentale è quindi la seguente: la struttura dei vettori di traslazione introdotti è

$$\boldsymbol{\tau}_n = n_1 \boldsymbol{\tau}_1 + n_2 \boldsymbol{\tau}_2 + n_3 \boldsymbol{\tau}_3$$

dove $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N}$ e $\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \boldsymbol{\tau}_3$ sono vettori indipendenti (detti *vettori primitivi*) che definiscono una cella primitiva.

Proprietà dei reticoli

L'insieme dei vettori di traslazione $\boldsymbol{\tau}_n$ costituisce il reticolo cristallino, e poiché la somma di due traslazioni è ancora una traslazione, e ad ogni traslazione ne corrisponde una inversa, tale insieme costituisce un gruppo, chiamato *gruppo delle operazioni di traslazione*.

Un reticolo definito in tal modo è detto *reticolo di Bravais*.

Una definizione equivalente è che un reticolo di Bravais è un insieme infinito di punti isolati (cioè un insieme discreto) che appare *esattamente* lo stesso da ogni punto dell'insieme⁶

La definizione alternativa data è una caratterizzazione intuitiva delle proprietà che definiscono un reticolo di Bravais. È però necessario ribadire cosa significhi "esattamente":

Nota (Orientamento). Si specifica che, perché i punti siano equivalenti, non solo la disposizione deve essere la stessa (cioè la struttura dei vettori primitivi), ma anche l'orientamento.

Ad esempio la piastrellatura esagonale del piano rispetta il requisito sulla disposizione, ma non quello sull'orientamento.

Per giustificare l'opportunità della definizione alternativa si consideri il seguente esempio.

Esempio 4.2.1 (Reticolo cubico a corpo centrato). Nel caso mostrato in Figura 4.4 si ha che gli elementi del reticolo sono i punti appartenenti ai due sistemi di reticoli cubici.

Questo è intuitivo secondo la definizione alternativa, ma non lo è affatto se si tratta di individuare i vettori primitivi: in tal caso appare come se i reticoli fossero due (due reticoli cubici sovrapposti), ma è possibile trovare dei vettori che soddisfino anche questa definizione.

Un esempio di tali vettori sono due spigoli adiacenti di un cubo e il vettore che congiunge il vertice in esame con il centro del cubo. Si verifichi che essi generano entrambi i sottoreticoli cubici.

Un altro esempio semplice è il reticolo cubico a facce centrate.

Nota (Reticolo di Bravais). Si noti che si è indicato con il termine *reticolo di Bravais* l'insieme dei vettori di traslazione, quindi un sottoinsieme di uno spazio vettoriale.

La denominazione *reticolo di Bravais* viene però usata indifferentemente per indicare tre cose distinte:

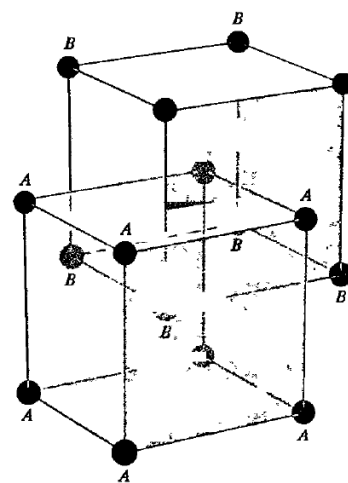


Figura 4.4

⁶Questa definizione è meno formale, ma forse più intuitiva. È stata inserita per rendere conto della nota sull'orientamento, che può chiarire a livello intuitivo cosa *non* sia un reticolo di Bravais.

- l'insieme dei punti dello spazio (cioè un sottoinsieme di uno spazio affine);
- l'insieme dei vettori che li congiunge (cioè un sottoinsieme di uno spazio vettoriale);
- l'insieme delle traslazioni che definite dai vettori (cioè un gruppo).

Insiemeisticamente (e intuitivamente) questi tre insiemi sono la stessa cosa, perché in bigezione fra loro, sono distinti solo dalla struttura che li caratterizza.

Si ha inoltre la seguente proprietà per i reticoli:

Definizione 4.2.1 (Numero di coordinazione). Poiché il numero di *primi vicini* non dipende dal punto, a causa della periodicità del reticolo, allora esso è una proprietà del reticolo, ed è chiamato *numero di coordinazione*.

Cella primitiva

Lo stesso reticolo traslazionale può essere ottenuto scegliendo celle primitive diverse, come mostrato in Figura 4.5. Il nuovo insieme di vettori (quello che definisce la nuova cella) non sarà indipendente dal precedente, ma sono ottenibili l'uno dall'altro con combinazioni lineari a coefficienti interi.

Proprio per quest'ultimo motivo il volume della cella elementare sarà indipendente dalla scelta dei vettori primitivi, infatti il volume di un parallelepipedo è un'applicazione multilineare alternante sui vettori che ne definiscono gli spigoli. È quindi possibile definire la cella elementare proprio come una qualunque cella⁷ di volume minimo (un altro modo potrebbe essere che non contenga punti del reticolo nella parte interna del suo volume).

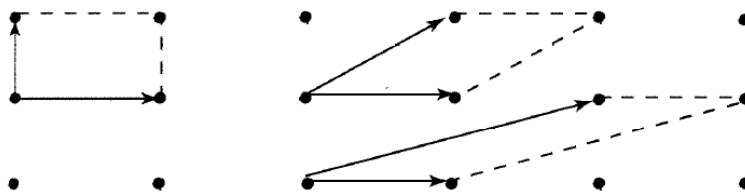


Figura 4.5

L'osservazione precedente talvolta viene estesa, per includere nella definizione precedente anche volumi generici che non sono propriamente "celle" come definite in Nota 7.

Definizione 4.2.2 (Cella primitiva generalizzata). La cella primitiva può essere un qualunque volume che se traslato con tutti i vettori del reticolo ha le seguenti proprietà:

- non genera mai due volumi parzialmente sovrapposti⁸;
- ricopre tutto lo spazio con le copie generate (cioè ogni punto dello spazio apparterrà a una delle copie traslate).

Dalla definizione precedente risulta che, considerando il caso in cui i punti del reticolo non appartengano al bordo della cella, ogni cella primitiva contiene uno e un solo punto. È quindi intuitivo che il volume di una cella sia pari all'inverso della densità dei punti del reticolo di Bravais, per cui anche nel caso generale il volume della cella è indipendente dalla scelta di questa.

Tornando alla cella primitiva inizialmente considerata, quella definita dai vettori primitivi del reticolo, si ha che essa spesso non rappresenta bene le proprietà di simmetria del reticolo, proprio a causa del numero di modi equivalenti in cui è possibile scegliere i vettori primitivi.

Si pensi ad esempio a un reticolo cubico a corpo centrato (vedi Esempio 4.2.1), oppure un reticolo cubico a facce centrate.

Ci sono due soluzioni usate questo tipo di problema:

Cella unitaria Si può considerare una cella non primitiva, più grande di una primitiva, che abbia le stesse proprietà di quest'ultima, ma limitando le traslazioni solo a quelle generate da un sottoreticolo del reticolo di Bravais in esame (nel caso cubico a corpo centrato si può considerare la cella cubica e il sottoreticolo cubico). Essa quindi può essere scelta con le proprietà di simmetria desiderate.

I numeri che specificano le dimensioni della cella unitaria sono detti *costanti reticolari*.

⁷ Cioè un parallelepipedo definito da vettori del reticolo.

⁸ Totalmente è impossibile per qualunque volume.

Cella di Wigner-Seitz È comunque sempre possibile considerare una cella primitiva generalizzata con le proprietà di simmetria del reticolo. Un modo per definire una cella con queste proprietà è quello di associare ogni punto dello spazio al punto del reticolo cui è più vicino⁹.

L'insieme di tutti i punti così associati ad un elemento del reticolo costituisce una cella primitiva, detta *cella di Wigner-Seitz*. Poiché non c'è nessun riferimento in questa definizione ai vettori primitivi del reticolo questa cella avrà le stesse proprietà di simmetria del reticolo di Bravais.

Ossevaione (Costruzione geometrica). La cella di Wigner-Seitz associata a un dato elemento del reticolo di Bravais può essere costruita connettendo tale elemento ai suoi primi vicini, e bisecando i segmenti congiungenti con iperpiani perpendicolari ad essi (rette per reticoli in 2D, piani in 3D, ...). La cella è ottenuta considerando tali iperpiani come bordi di essa.

I punti degli iperpiani sono proprio quelli che realizzano la relazione di equidistanza citata in Nota 9.

Reticoli con una base

Un cristallo è spesso organizzato in modo più complesso di quello che può essere descritto dal solo reticolo di Bravais associato. Si può infatti considerare un cristallo in cui gli elementi del reticolo non siano semplici atomi, ma molecole, o altre strutture.

In questo caso si parla di *struttura cristallina*, cioè un reticolo di Bravais i cui elementi sono strutture fisiche non elementari.

Più in generale si parla di *reticoli con una base*, in cui al singolo elemento del reticolo di Bravais non è necessariamente associata un'unica struttura fisica, ma anche una struttura geometrica costituita da più unità fisiche separate.

Quest'ultimo caso è esemplificato in Figura 4.6, dove è mostrata una piastrellatura esagonale del piano.

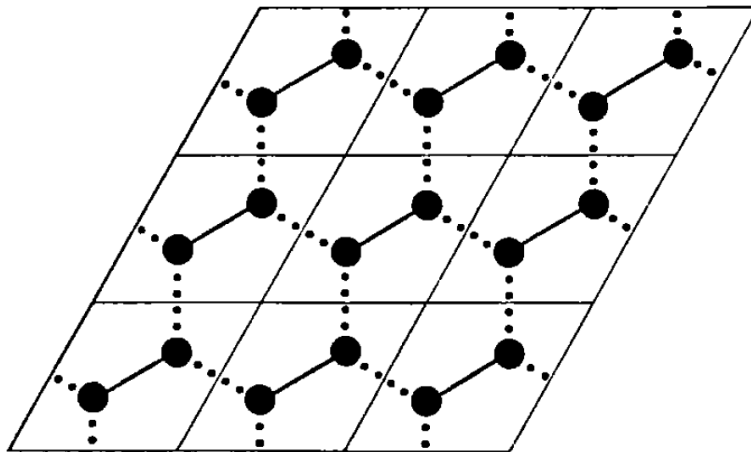


Figura 4.6

Anche nel caso di reticoli di Bravais puri è possibile considerarli come reticoli con una base, ad esempio nel caso del reticolo cubico a corpo centrato, scegliendo come cella una cella unitaria non primitiva, e fissando gli elementi interni alla cella come *base*.

4.2.2 Reticolo reciproco

Definizione 4.2.3 (Reticolo reciproco). Si definisce reticolo reciproco di un reticolo di Bravais l'insieme dei vettori \mathbf{K} che definiscono onde piane con la periodicità del reticolo di Bravais associato. Cioè:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

per ogni \mathbf{R} appartenente al reticolo di Bravais.

O, più semplicemente, \mathbf{K} appartiene al reticolo reciproco se:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$$

per ogni \mathbf{R} appartenente al reticolo di Bravais.

Il reticolo di Bravais associato al reticolo reciproco è detto di solito *reticolo diretto*.

⁹ I punti equidistanti da due o più elementi del reticolo si possono anche scartare, essi costituiscono un insieme a misura nulla, di dimensione più bassa rispetto alla dimensione del reticolo, a causa dei vincoli imposti dalla relazione di equidistanza.

Reticolo di Bravais

Anche il reticolo reciproco è un reticolo di Bravais, infatti se due vettori appartengono al reticolo reciproco anche qualunque loro combinazione lineare a coefficienti interi appartiene al reticolo reciproco.

Inoltre è facile trovare i vettori primitivi del reticolo reciproco tridimensionale, essi saranno:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}\end{aligned}$$

dove \mathbf{b}_i sono i vettori primitivi del reticolo reciproco e \mathbf{a}_j quelli del reticolo diretto. Per provarlo è sufficiente verificare che sia soddisfatta:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

dove δ_{ij} è la delta di Kronecker.

Per cui ogni vettore del reticolo reciproco può essere scritto come:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$$

e ogni elemento del reticolo diretto:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

e dalla relazione $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1$ deriva che i k_i devono essere interi, poiché gli n_j lo sono.

Il reciproco del reciproco Poiché il reticolo reciproco è anch'esso un reticolo di Bravais si può esaminare chi sia il suo reciproco. Esso risulta essere il reticolo diretto, e un modo per provarlo è applicare due volte la formula per i vettori primitivi.

Un modo più facile è accorgersi che la condizione che devono soddisfare i vettori del reciproco del reciproco è $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}} = 1$, ma poiché tale condizione è simmetrica in \mathbf{G}, \mathbf{K} è soddisfatta dagli elementi del reticolo diretto. Non ci possono essere ulteriori elementi non appartenenti al reticolo diretto per la definizione dei \mathbf{b}_i , se infatti si associano agli \mathbf{a}_j coefficienti non interi il prodotto scalare sarà non intero per alcuni vettori del reciproco.

Esempio 4.2.2. Il reticolo reciproco di un reticolo cubico semplice è ancora un reticolo cubico semplice.

I reticoli cubici a facce centrate e a corpo centrato sono uno il reciproco dell'altro.

Volume della cella Il volume della cella primitiva del reticolo reciproco si trova facilmente a partire dalle espressioni esplicite per i \mathbf{b}_i , esso è $(2\pi)^3/v$, dove v è il volume della cella primitiva del reticolo diretto.

Zone di Brillouin Si da inoltre la seguente definizione:

Definizione 4.2.4 (Prima zona di Brillouin). Si definisce *prima zona di Brillouin* la cella primitiva di Wigner-Seitz del reticolo reciproco.

Le seconda zona si ottiene applicando la definizione di cella di Wigner-Seitz a un elemento del reticolo, avendo eliminato i suoi primi vicini (per cui si ottiene bisecando i segmenti che congiungono l'elemento in esame con i secondi vicini). Analogamente per le zone successive.

Piani reticolari

Definizione 4.2.5 (Piano reticolare). Si definisce *piano reticolare* qualunque piano contenente tre elementi indipendenti (non allineati) del reticolo di Bravais.

Ovviamente la definizione può essere estesa a iperpiani in dimensione generica.

Ognuno di questi piani conterrà infiniti punti del reticolo, a causa delle proprietà di periodicità di esso, che costituiranno un sottoreticolo bidimensionale. Inoltre a ogni piano saranno associati infiniti altri piani, paralleli ad esso ed equispaziati, che vengono collettivamente chiamati *famiglia di piani reticolari*, e conterranno tutti i punti del reticolo di Bravais¹⁰.

Evidentemente esisteranno più di una famiglia di piani reticolari: infinite. Un modo molto semplice per classificarle è dato dal reticolo reciproco:

¹⁰In pratica: due dimensioni vengono coperte dal singolo piano, e la terza dalla famiglia. È facile verificare questa affermazione poiché dati tre punti è facile associare ad essi una cella primitiva. Le celle che si possono associare a tre punti sono in realtà infinite, poiché una faccia della cella è definita dai tre punti, mentre il terzo spigolo è arbitrario, fra tutti quelli che rendono la cella primitiva.

Teorema 4.2.1 (Classificazione delle famiglie di piani reticolari). *Per ogni famiglia di piani reticolari separati da una distanza d , esiste una retta di vettori del reticolo reciproco, il più corto dei quali è lungo $2\pi/d$.*

È vero anche il viceversa: per ogni vettore del reticolo reciproco esiste una famiglia di piani reticolari del reticolo diretto ortogonali ad esso. Se si considera la retta di vettori del reticolo reciproco vale anche la stessa relazione per le distanze, considerando la separazione tra i piani e la lunghezza del più corto vettore della retta.

Il teorema è una diretta conseguenza di:

- la definizione di reticolo reciproco in termini di vettori d'onda di onde piane con la corretta periodicità;
- il fatto che le onde piane hanno piani di fase definiti e equispaziati.

Dimostrazione. Per provare la prima parte del teorema, data una famiglia di piani reticolari, sia $\hat{\mathbf{n}}$ il vettore unitario ortogonale a tali piani. Si ha che posto $\mathbf{K} = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/d$, i piani a fase costante di $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ sono piani ortogonali a \mathbf{K} , e quindi a $\hat{\mathbf{n}}$, e la lunghezza d'onda è $\lambda = 2\pi/K = d$, che è anche la distanza tra due piani consecutivi con la stessa fase.

Poiché un piano contiene il punto $\mathbf{r} = 0$ allora la famiglia è definita da $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$. Inoltre \mathbf{K} è il vettore più corto, poiché se fosse più piccolo non si potrebbe avere la stessa fase su due piani a distanza d , ma solo a distanza maggiore.

Per mostrare il teorema inverso si consideri un vettore del reticolo reciproco \mathbf{K} . La relazione $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ definisce piani paralleli, a distanza $\lambda = 2\pi/K$, e per la definizione di reticolo reciproco questi piani sono tutti piani reticolari.

Se si considera il più corto vettore del reticolo reciproco parallelo a \mathbf{K} si ha che i piani definiti da $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ sono un'intera famiglia: se ve ne fossero di ulteriori applicando la prima parte del teorema si otterrebbe un vettore del reticolo reciproco più corto di quello più corto, che è evidentemente assurdo. \square

4.2.3 Diffrazione dei raggi X

4.3 Hamiltoniana dei Cristalli

L'operatore Hamiltoniano per un sistema cristallino può essere suddiviso in più termini:

$$H = T_e + T_N + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{Rel}$$

Il primo termine indica l'operatore cinetico per gli elettroni, che si può scrivere:

$$T_e = \sum_e \frac{p_e^2}{2m} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m}$$

dove e enumera gli elettroni e i le coordinate di posizione elettroniche.

Il secondo è simile al primo: indica l'operatore cinetico per i nuclei, che si può scrivere:

$$T_N = \sum_N \frac{p_N^2}{2M} = - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M}$$

dove N enumera i nuclei e I le coordinate di posizione nucleari.

Il terzo termine rappresenta l'interazione coulombiana tra i nuclei:

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

e il quarto quella fra gli elettroni:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

il quinto termine l'attrazione tra elettroni e nuclei:

$$V_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$$

Il sesto termine indica le correzioni relativistiche sugli elettroni (la struttura fine):

$$C_e^{Rel} = \sum_e -\frac{p_e^2}{2m^3 c^2} + \frac{\hbar^2 \nabla_e^2 V_e}{8m^2 c^2} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\nabla \cdot \vec{V}_e \times \vec{p}_e) \cdot \vec{\sigma}_e$$

dove il primo termine è la prima correzione relativistica all'energia cinetica, il secondo è il termine di Darwin e il terzo l'interazione spin-orbita¹¹. Il modo più semplice per trattare le correzioni relativistiche è trascurarle in un primo momento e reintrodurle come effetti perturbativi.

4.3.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Questa approssimazione corrisponde, a livello intuitivo, a considerare gli elettroni che si muovono infinitamente più veloci dei nuclei, che nel tempo di moto degli elettroni stanno fermi e generano il potenziale in cui essi si muovono, mentre per i nuclei è l'energia totale degli elettroni in funzione delle posizioni dei nuclei a determinare il potenziale.

Per cui gli autostati degli elettroni determinano il legame chimico e la stabilità delle strutture cristalline, mentre i moti nucleari che da tali legami dipendono sono responsabili delle proprietà meccaniche, elastiche e anelastiche.

La funzione d'onda del sistema è quindi una funzione d'onda di tutte le coordinate elettroniche e nucleari insieme (ad essere rigorosi si dovrebbe considerare uno spinore). Si può però semplificare questa forma applicando il metodo adiabatico: si fattorizza la funzione d'onda nel prodotto di due funzioni, di cui una dipende solo dalle variabili nucleari.

$$\Psi_{nv}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = F_{nv}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

con \mathbf{R} le coordinate nucleari e \mathbf{r} quelle elettroniche; la funzione F_{nv} sarà quella coinvolta nella dinamica "lenta", mentre ψ_n in quella "veloce".

L'equazione di Schrödinger diventa quindi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} F_{nv}(\mathbf{R}) \nabla_r^2 \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + (V_{ee} + V_{eN} + C_e^{Rel}) F_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2M} \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_R^2 F_{nv}(\mathbf{R}) + V_{NN} F_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E F_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

in cui E è l'energia e sono stati trascurati due termini nell'energia cinetica dei nuclei (quello in cui viene derivata ψ_n due volte rispetto a R e il "doppio prodotto"), poiché la dipendenza da R è inclusa in massima parte in F_{nv} , per cui i termini in cui ψ_n rispetto a \mathbf{R} sono piccoli¹².

Dividendo per $F_{nv}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ si vede che l'equazione è separabile:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla_r^2 \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{Rel} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_R^2 F_{nv}(\mathbf{R})}{F_{nv}(\mathbf{R})} + V_{NN} = E$$

i primi quattro termini devono essere pari a una funzione indipendente da r , perché gli altri non hanno alcun tipo di dipendenza da queste variabili:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla_r^2 \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{Rel} = E_n(\mathbf{R})$$

da cui si ricava l'equazione per i termini rimanenti:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_R^2 F_{nv}(\mathbf{R})}{F_{nv}(\mathbf{R})} + V_{NN} + E_n(\mathbf{R}) = E$$

La prima equazione è quella per gli stati elettronici, e determina gli autostati in funzione della posizione dei nuclei. La seconda equazione, per ogni stato elettronico n , determina gli autostati dei moti dei nuclei (vibrazioni).

L'energia $E_n(\mathbf{R})$ compare come contributo al potenziale per il moto dei nuclei; aggiunta alla repulsione inter-nucleare essa costituisce infatti il potenziale per la seconda equazione.

Lo stato fondamentale del cristallo sarà quello a più bassa energia, per cui il potenziale

$$V_n(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

è costituito da curve che hanno un minimo in corrispondenza alle posizioni di equilibrio dei nuclei.

¹¹Si rimanda al corso di meccanica quantistica la spiegazione di questi termini.

¹²Si noti che questi termini qui trascurati rappresentano i termini di interazione residua fra gli elettroni e i moti dei nuclei (interazione tra elettroni e fononi) e non sono sempre trascurabili. Tali termini sono necessari per la comprensione dei fenomeni di trasporto, e sono alla base dei processi di transizione di fase e di instabilità strutturale-

4.3.2 Hartree-Fock

La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger, anche nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, è evidentemente un compito inattuabile. Si deve quindi trovare un'altra approssimazione ragionevole con significato fisico.

La proposta è la seguente: si considerino gli elettroni indipendenti, per cui

- sarà possibile trovare gli stati di singola particella;
- si otterrà lo stato a molti corpi come il prodotto degli stati di singola particella;
- sarà necessario inoltre antisimmetrizzare lo stato a molti corpi, perché sia in accordo con la statistica di Fermi.

Lo stato antisimmetrico sarà in forma di determinante di Slater, e le funzioni d'onda di singola particella saranno in generale spinoriali.

Questa approssimazione sarebbe rigorosamente giustificata se non ci fosse il termine di interazione interelettronico V_{ee} . Tuttavia, anche applicando questa approssimazione e cercando una soluzione di questo tipo per l'equazione di Schrödinger stazionaria si sta tenendo conto, almeno al primo ordine, di questo termine.

Si otterranno quindi le equazioni indipendenti per gli stati di singola particella:

$$H_{HF}(r_i)\psi_i(r_i) = E_i\psi_i(r_i)$$

nelle quali il termine di interazione coulombiana fra elettroni è mediato sulle funzioni diverse da ψ_i , e compare un termine di scambio. Sostituendo la ψ nelle equazioni ricavate nell'approssimazione Born-Oppenheimer con il determinante di Slater e applicando il principio variazionale (cioè che l'autovalore dell'energia sia minimo per una variazione di $\delta\psi^*$) si ottiene la forma esplicita di tali equazioni indipendenti:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi_i(r) - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|r - R_l|}\psi_i(r) + \left[\sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_j(r')d^3r'}{|r - r'|} \right] \psi_i(r) - \\ - \left[\sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r')d^3r'}{|r - r'|} \right] \psi_j(r) = E_i\psi_i(r) \end{aligned}$$

dove:

- il primo termine è l'energia cinetica dell'elettrone in esame;
- il secondo termine è l'interazione con i nuclei del reticolo;
- il terzo termine è il potenziale coulombiano tra l'elettrone in esame, i , e tutti gli altri;
- il quarto termine è il potenziale di scambio tra l'elettrone in esame, i , e tutti gli altri;
- le due somme possono anche essere formalmente estese a tutti gli elettroni, perché per $i = j$ il terzo e quarto termine sono uguali, ma hanno segno opposto.

Queste equazioni sono dette di *Hartree-Fock* per sistemi solidi a più particelle, e sono simili a quelle che permettono di ottenere i livelli elettronici negli atomi e nelle molecole.

Queste equazioni sono ancora irrisolvibili esattamente, si ottengono però degli ottimi risultati facendo un'ultima assunzione: che l'operatore Hamiltoniano non dipenda dal particolare stato in esame, ma sia uguale per tutte le funzioni. In tal modo il sistema di equazioni mostrate sopra (indicizzate da i) si riduce ad un'unica equazione:

$$H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

con

$$H(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + U_c(\mathbf{r})$$

dove $U_c(\mathbf{r})$ è un potenziale medio del cristallo su ogni elettrone.

4.4 Il teorema di Bloch

Dalla discussione della sezione precedente si è ottenuto che è possibile, compiendo una certa approssimazione, considerare gli elettroni come indipendenti, e risolvere una singola equazione per trovare tutti gli stati possibili di singola particella.

Le proprietà del cristallo saranno quindi racchiuse nel potenziale medio $U_c(\mathbf{r})$ che agisce su ogni elettrone. Si avrà dunque che:

$$U_c(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U_c(\mathbf{r})$$

per ogni vettore \mathbf{R} appartenente al reticolo di Bravais del cristallo.

Si dà inoltre la seguente definizione, in contrasto con il concetto di *elettroni liberi*.

Definizione 4.4.1 (Elettroni di Bloch). Si definiscono *elettroni di Bloch* un insieme di elettroni indipendenti, ognuno dei quali obbedisce a un'equazione di Schrödinger di singola particella con un potenziale periodico.

Gli stati stazionari degli elettroni di Bloch soddisfano un importante teorema da cui prendono il nome, che è una conseguenza della periodicità del potenziale.

4.4.1 Teorema di Bloch

Teorema 4.4.1 (di Bloch). Gli autostati ψ dell'Hamiltoniano singola particella $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + U_c(\mathbf{r})$ possono essere scelti in modo che siano il prodotto di onde piane e funzioni che abbiano la periodicità del reticolo di Bravais:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$$

¹³dove:

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r})$$

per tutti gli \mathbf{R} del reticolo di Bravais.

Il teorema di Bloch implica che:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r})$$

4.4.2 Prova del teorema di Bloch

Per ogni vettore del reticolo di Bravais \mathbf{R} si definisce un operatore di traslazione $T_{\mathbf{R}}$ che, quando applicato a una qualunque funzione $f(\mathbf{r})$, sposta l'argomento di \mathbf{R} :

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

poiché l'Hamiltoniana è periodica commuta con questi operatori:

$$T_{\mathbf{R}} H \psi = H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H T_{\mathbf{R}} \psi \quad \forall \psi$$

Inoltre il gruppo delle traslazioni è un gruppo abeliano, per cui questi operatori commutano anche tra loro:

$$T_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}$$

Quindi si ha che tutti gli operatori di traslazione definiti e l'Hamiltoniano possono essere diagonalizzati simultaneamente:

$$\begin{aligned} H \psi &= E \psi \\ T_{\mathbf{R}} \psi &= c(\mathbf{R}) \psi \end{aligned}$$

e gli autovalori $c(\mathbf{R})$ degli operatori di traslazione possono essere correlati dalle proprietà del gruppo di traslazioni:

$$c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') \psi = T_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'} \psi = T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}} \psi = c(\mathbf{R}) T_{\mathbf{R}'} \psi = c(\mathbf{R}) c(\mathbf{R}') \psi$$

da cui:

$$c(\mathbf{R}) c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$$

Si considerino ora i vettori primitivi del reticolo \mathbf{a}_i , si può sempre scrivere:

$$c(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i}$$

¹³L'indice n è a volte chiamato indice di banda, poiché per ogni \mathbf{k} ci saranno più autostati indipendenti.

per una adeguata scelta di x_i ¹⁴. Segue allora per ogni vettore del reticolo:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

che:

$$c(\mathbf{R}) = c(\mathbf{a}_1)^{n_1} c(\mathbf{a}_2)^{n_2} c(\mathbf{a}_3)^{n_3}$$

che è esattamente equivalente:

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

dove:

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$$

e \mathbf{b}_i sono i vettori del reticolo reciproco tale che: $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$

Si è quindi dimostrato che:

$$T_{\mathbf{R}}\psi = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R})\psi = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

che è equivalente al teorema di Bloch, poiché, considerando $u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})$ si ottiene:

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$$

cioè quanto affermato nell'enunciato del teorema.

4.4.3 Le condizioni al contorno di Born-von Karman

Imponendo le condizioni al contorno appropriate sulle funzioni d'onda si può dimostrare che i vettori d'onda \mathbf{k} siano reali, e si possono porre delle condizioni che limitano i valori possibili di \mathbf{k} .

Si impongono perciò condizioni al contorno periodiche, scegliendo come direzioni di periodicità quelle fissate da \mathbf{a}_i , i vettori primitivi del reticolo:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3$$

dove $N_i \sim N^{1/3}$ e $N = N_1 N_2 N_3$ è il numero di celle primitive del reticolo.

Le condizioni al contorno sono fissate sotto l'ipotesi che qualunque condizione al contorno sia fisicamente equivalente per le proprietà del corpo del cristallo, perciò si sceglie quella analiticamente più conveniente.

Applicando il teorema di Bloch si ottiene:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3$$

che impone:

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1 \quad i = 1, 2, 3$$

e sostituendo la forma esplicita per \mathbf{k} si ottiene:

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1$$

per cui si ha:

$$x_i = \frac{m_i}{N_i}$$

con m_i intero. Perciò la forma generale per i vettori d'onda di Bloch consentiti è:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i$$

Segue da questa espressione per \mathbf{k} che il volume di spazio- \mathbf{k} per ogni valore del numero d'onda permesso è il volume del parallelepipedo di lati \mathbf{b}_i/N_i :

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$$

e poiché $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ è il volume della cella primitiva del reticolo reciproco, perciò *il numero di vettori d'onda consentiti in una cella primitiva del reticolo reciproco è pari a numero di siti del cristallo*.

Inoltre, poiché il volume della cella primitiva è $(2\pi)^3/v = (2\pi)^3 N/V$, con v il volume della cella primitiva del reticolo diretto, allora si può scrivere:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

che è esattamente lo stesso risultato che si ottiene per elettroni liberi.

¹⁴In generale anche complesso, ma per adeguate condizioni al contorno saranno reali.

4.4.4 Il concetto di banda

4.5 Bibliografia

Appendice A

Lacune

Questa appendice non è dedicata alle note quasiparticelle, ma ai pezzi di corso che attualmente mancano in queste dispense.

Il seguente è un elenco completo:

- nel Capitolo 2 manca una sottosezione della Sezione 2.5, riguardante le tecniche di condensazione sperimentali, riferita alla lezione tenuta dalla dott.ssa Ciampini;
- manca un capitolo riguardante la struttura dei liquidi, riferito alle lezioni tenute dalla dott.ssa Tozzini, di cui sono disponibili le slide sul sito *elearning*;
- manca un capitolo riguardante l'interazione radiazione-materia, riferito alle ultime lezioni del prof. Tredicucci, che sono tratte dal testo di *E. Arimondo* (verrà pubblicato un elenco delle sezioni svolte in classe).

Appendice B

Ringraziamenti